



Cátia Tatiana dos Santos Guedes

Licenciada em Engenharia e Gestão Industrial

Estudo exploratório – Caracterização da exposição a elementos tóxicos com recurso a metodologias multivariadas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia e Gestão Industrial

Orientadora: Doutora Ana Sofia Leonardo Vilela de
Matos, Professora Auxiliar, Faculdade de Ciências e
Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente:	Prof ^a . Doutora Ana Paula Ferreira Barroso
Arguente:	Prof. Doutor Rogério Salema Araújo Puga Leal
Vogais:	Doutora Isabel Palmira Joaquim Castanheira
	Prof ^a . Doutora Ana Sofia Leonardo Vilela de Matos



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2015

Estudo exploratório – Caracterização da exposição a elementos tóxicos com recurso a metodologias multivariadas

Copyright © Cátia Guedes, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Agradeço à Professora Ana Sofia Matos, orientadora da dissertação, pela confiança depositada, pela disponibilidade e todo o apoio demonstrado ao longo da elaboração do presente trabalho.

Às minhas amigas, as que sempre estiveram do meu lado, por contribuírem para o meu crescimento tanto nível pessoal como académico.

Por último, à minha família, pelo amor absoluto, carinho, incentivo e confiança transmitidos ao longo de toda a vida em especial nesta importante etapa.

Resumo

O mercado das bebidas comerciais em Portugal tem aumentado ano após ano, sendo uma das principais fontes de hidratação não só da população portuguesa como europeia. Em contrapartida, sumos e néctares, analogamente ao arroz e à água, podem apresentar quantidades que embora sejam vestigiais, poderão ser expressivas relativamente a alguns contaminantes (arsénio, cádmio e chumbo), prejudiciais ao Homem, existentes no organismo humano através da bioacumulação.

O estudo inicia-se com a realização de um questionário à população estudantil da FCT-UNL sobre os hábitos de consumo, que contou com a participação de mais de 500 alunos. Paralelamente e com um total de 23 sumos analisados pelo INSA, ao nível de 12 diferentes tipos de elementos químicos seguiram-se à análise estatística multivariada, com o intuito de separar sumos e néctares de acordo com os elementos químicos. Para este estudo utilizaram-se as análises de componentes principais e de *clusters*, considerando três abordagens diferentes ao tratamento do limite de quantificação. Tendo este estudo conduzido a resultados similares entre as abordagens, o passo seguinte centrou-se na análise dos sumos de laranja que contrariamente apresentam resultados díspares. Com o objectivo de quantificar o teor dos contaminantes presentes nos alimentos que fazem parte dos hábitos de consumo dos estudantes combinou-se a informação proveniente dos inquéritos com a informação da composição dos contaminantes e estimou-se a ingestão diária dos três químicos.

Os valores estimados para a dose de ingestão tolerável provisória, no presente trabalho determinado numa base diária, ficam muito aquém dos valores toleráveis provisórios de ingestão tabelados, apresentando assim baixos níveis de nocividade para os alunos.

Palavras-chave: Contaminantes; Estatística Multivariada; Análise de *Clusters*; Análise de Componentes Principais; Ingestão Tolerável Provisória

Abstract

The commercial beverages market in Portugal has been increasing each year and has become one of the main sources of hydration for both Portuguese and European population. On the other hand, juices and nectars, just like rice and water, may contain some quantities that, although they are trace elements, may be large in relation to some contaminants (arsenic, cadmium and lead) harmful to mankind and which exist on human body by bioaccumulation.

This study was started with a survey done among the student population of FCT-UNL about their consumption habits in which more than 500 students took part. Simultaneously, with a total of 23 analysed juices by INSA with 12 different kinds of chemical elements, a multivariate statistical analysis was made with the goal of separating juices and nectars according to their chemical elements. For this study we used the analysis of main components and *clusters*, considering three different approaches to the treatment of the quantification limit. Since this study led to similar results between approaches, our next step was focused on the analysis of orange juices which, contrarily, presented different results. With the objective of quantifying the contents of contaminants present on the food used for the consumption habits of these students, we've combined the information from the surveys with the information from the composition of contaminants and we've estimated the daily intake of these three chemicals.

The results obtained are far below the temporary acceptable intake values that are tabulated, which represents low harmfulness levels for the students.

Key words: Contaminants; Multivariate Statistics; Clusters Analysis; Principal Component Analysis; Provisional Tolerable Intake.

Abreviaturas

ANOVA - *Analysis of Variance*

CV – Coeficiente de Variação

DAN – Departamento de Alimentação e Nutrição

DGC – Direcção Geral do Consumidor

DGS – Direcção geral de Saúde

DR – Doses de Referência

EFSA – *European Food Safety Authority*

ERSAR – Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos

FAO – *Food and Agriculture Organization of the United Nations*

FCT-UNL – Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa

HCA - *Hierarchical Cluster Analysis*

HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*

IARC – *International Agency for Research on Cancer*

ICN2 – *Second International Conference on Nutrition*

ICP-MS – *Inductively coupled plasma mass spectrometry*

ICP-OES – *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

IHS – Instituto de Hidratação e Saúde⁴

INSA – Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge

LOD - *Limit Of Detection*

LOQ – *Limit Of Quantitation*

LSD - *Least Significant Difference*

OHS - *Observatório de Hidratación y Salud*

OMS (WHO) – Organização Mundial de Saúde

PC – *Principal Component*

PCA – *Principal Component Analysis*

PROBEB - Associação Portuguesa de Bebidas Refrescantes Não Alcoólicas

PTWI – *Provisional Tolerable Weekly Intake*

UE – União Europeia

VDR – Valores Diários de Referência

Índice

1. Introdução	1
1.1. Contextualização	1
1.2. Objectivos.....	2
1.3. Estrutura da dissertação	3
2. Fundamentos teóricos	5
2.1. Enquadramento	5
2.1.1. A importância da hidratação	5
2.1.2. Hábitos de consumo de néctares e sumos de fruta	6
2.1.3. A química dos alimentos	7
2.1.4. A exposição a elementos tóxicos	8
2.2. Estudo exploratório com base em questionários	9
2.3. Estatística univariada e multivariada	10
2.3.1. Estatística descritiva.....	10
2.3.2. Estatística Multivariada.....	11
2.3.3. Estatística Univariada.....	16
3. Metodologia.....	21
3.1. Recolha e análise química das amostras	22
3.1.1. Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge (INSA)	22
3.1.2. Análise química.....	22
3.2. Elaboração do questionário – Estudo exploratório.....	24
3.3. Análise estatística dos dados.....	24
3.3.1. Preparação dos dados	24
3.3.2. Técnicas de análise estatística	25
3.3.3. Cálculos de ingestão tolerável provisória.....	28
4. Resultados e discussão.....	31
4.1. Estudo exploratório.....	31
4.1.1. Estudo preliminar.....	31
4.1.2. Questionário final	33
4.2. Análise estatística.....	40
4.2.1. Estatística descritiva.....	40
4.2.1. Análise multivariada.....	42
4.2.2. Estatística univariada. Sumos de laranja, um caso particular.	55

4.2.3. Cálculos de exposição. Percentagens diárias toleráveis.	59
5. Conclusões, melhorias e recomendações	67
5.1. Conclusões.....	67
5.2. Melhorias e recomendações	68
Bibliografia.....	71
Anexos.....	75
I. Anexo – Estudo exploratório	75
Inquérito realizado no estudo preliminar.....	75
Resultados obtidos no estudo preliminar.....	78
Inquérito realizado como questionário final	83
II. Anexo – Análise Estatística	87
Tabelas de recolha de dados de sumos e néctares por diferentes elementos.	88
Tabelas de dados de sumos e néctares – diferentes métodos	90
Método 2	93
Método 3	96
Análise de componentes principais (PCA) – Projecção das variáveis no plano – diferentes métodos.	99
Método 2	99
Método 3	102
Análise de <i>Clusters</i> – dendrogramas – diferentes métodos	105
Método 2	105
Método 3	105
III. Anexo – Análise univariada – Caso particular dos sumos de laranja.....	107
Normalidade.....	107
Homogeneidade da variância	108
IV. Anexo - Cálculos de exposição	111

Índice de figuras

Figura 1.1 - Modelos de doses de referência. A – Apenas o valor da energia. B – Valor de energia e quantidade de ácidos gordos, ácidos gordos saturados, açúcar e sal.....	1
Figura 1.2 – Consumo médio de Kcal per-capita/dia de bebidas refrigerantes	2
Figura 2.1 – Consumo de bebidas refrigerantes não alcoólicas, Portugal (Milhões de Litros)	6
Figura 2.2 - Consumo de bebidas refrigerantes não alcoólicas, União Europeia (Milhões de litros).....	6
Figura 2.3 – Consumo de bebidas não alcoólicas (L/Habitante).....	7
Figura 2.4 – Etapas para resolução de problemas por métodos estatísticos	11
Figura 2.5 – Exemplo de dendrograma, <i>software Statistica</i>	13
Figura 2.6 – Resumos das características de HCA seleccionadas	14
Figura 3.1 – Etapas chave da dissertação	21
Figura 3.2 – Esquematização das amostras analisadas.....	22
Figura 3.3 – Etapas constituintes do processo de análise química.....	23
Figura 3.4 – Comando 1 - PCA	26
Figura 3.5 – Comando 2 – PCA.....	26
Figura 3.6 – Comando 1 – HCA	27
Figura 3.7 – Passos da metodologia utilizada na análise univariada dos sumos de laranja	27
Figura 4.1 – Hábitos de consumo de sumo/néctares, pré-teste.....	32
Figura 4.2 - Género dos alunos inquiridos no questionário final	34
Figura 4.3 - Idade dos alunos inquiridos no questionário final	34
Figura 4.4 – Peso dos alunos inquiridos no questionário final (Kg).....	35
Figura 4.5 – Hábitos de consumo de sumo/néctares, questionário final	36
Figura 4.6 – Marcas de sumos ingeridas pelos alunos inquiridos no questionário final (ultimas 24h)	36
Figura 4.7 – Preferências de consumo dos alunos inquiridos no questionário final.....	37
Figura 4.8 – Hábitos de consumo de sumos conforme a estação do ano dos alunos inquiridos no questionário final	37
Figura 4.9 – Consumo de água dos alunos inquiridos no questionário final (ultimas 24h).....	38
Figura 4.10 - Quantidades diárias do consumo de água, na estação fria, dos alunos inquiridos no questionário final	38
Figura 4.11 – Quantidades diárias do consumo de água, na estação fria, dos alunos inquiridos no questionário final	39
Figura 4.12 - Consumos de arroz dos alunos inquiridos no questionário final (ultimas 24h)	39
Figura 4.13 - Projecção das variáveis no plano (PC1 Vs. PC2).....	46
Figura 4.14 - Projecção dos casos no plano (PC1 Vs. PC2)	47
Figura 4.15 - Projecção das variáveis no plano (PC1 Vs. PC3).....	47
Figura 4.16 - Projecção dos casos no plano (PC1 Vs. PC3)	48
Figura 4.17 - Projecção das variáveis no plano (PC1 Vs. PC4).....	48
Figura 4.18 - Projecção dos casos no plano (PC1 Vs. PC4)	49
Figura 4.19 - Projecção das variáveis no plano (PC2 Vs. PC3).....	50
Figura 4.20 - Projecção dos casos no plano (PC2 Vs. PC3)	50
Figura 4.21 - Projecção das variáveis no plano (PC2 Vs. PC4).....	51
Figura 4.22 - Projecção dos casos no plano (PC2 Vs. PC4)	51
Figura 4.23 - Projecção das variáveis no plano (PC3 Vs. PC4).....	52

Figura 4.24 - Projecção dos casos no plano (PC3 Vs. PC4)	53
Figura 4.25 - Dendrograma das amostras para o método 1, pelo algoritmo de <i>Ward</i>	54
Figura 4.26 – <i>Boxplot</i> do ferro por diferentes sumos.....	58
Figura 4.27 – Gráfico de comparação entre <i>PTWI</i> _{diário pb}	65
Figura I.1 – Inquérito realizado no estudo preliminar.....	77
Figura I.2 - Género dos alunos inquiridos no teste preliminar.....	78
Figura I.3 – Idade dos alunos inquiridos no teste preliminar.....	78
Figura I.4 – Peso dos alunos inquiridos no teste preliminar (Kg).....	79
Figura I.5 – Marcas de sumos ingeridas pelos alunos inquiridos no teste preliminar (ultimas 24h)	79
Figura I.6 – Preferências de consumo dos alunos inquiridos no teste preliminar	80
Figura I.7 – Hábitos de consumo de sumos conforme a estação do ano dos alunos inquiridos no teste preliminar	80
Figura I.8 – Consumo de água dos alunos inquiridos no teste preliminar (ultimas 24h)	81
Figura I.9 – Quantidades diárias do consumo de água dos alunos inquiridos no teste preliminar, conforme as estações do ano.....	81
Figura I.10 – Consumos de arroz dos alunos inquiridos no teste preliminar (ultimas 24h)	82
Figura I.11 – Inquérito realizado no questionário final.....	85
Figura II.1 - Projecção dos casos no plano (PC1 Vs. PC2)	93
Figura II.2 - Projecção dos casos no plano (PC1 Vs. PC3)	93
Figura II.3 - Projecção dos casos no plano (PC1 Vs. PC4)	94
Figura II.4 - Projecção dos casos no plano (PC2 Vs. PC3)	94
Figura II.5 - Projecção dos casos no plano (PC2 Vs. PC4)	95
Figura II.6 - Projecção dos casos no plano (PC3 Vs. PC4)	95
Figura II.7 - Projecção dos casos no plano (PC1 Vs. PC2)	96
Figura II.8 - Projecção dos casos no plano (PC1 Vs. PC3)	96
Figura II.9 - Projecção dos casos no plano (PC1 Vs. PC4)	97
Figura II.10 - Projecção dos casos no plano (PC2 Vs. PC3)	97
Figura II.11 - Projecção dos casos no plano (PC2 Vs. PC4)	98
Figura II.12 - Projecção dos casos no plano (PC3 Vs. PC4)	98
Figura II.13 - Projecção das variáveis no plano (PC1 Vs. PC2).....	99
Figura II.14 - Projecção das variáveis no plano (PC1 Vs. PC3).....	99
Figura II.15 - Projecção das variáveis no plano (PC1 Vs. PC4).....	100
Figura II.16 - Projecção das variáveis no plano (PC2 Vs. PC3).....	100
Figura II.17 - Projecção das variáveis no plano (PC2 Vs. PC4).....	101
Figura II.18 - Projecção das variáveis no plano (PC3 Vs. PC4).....	101
Figura II.19 - Projecção das variáveis no plano (PC1 Vs. PC2).....	102
Figura II.20 - Projecção das variáveis no plano (PC1 Vs. PC3).....	102
Figura II.21 - Projecção das variáveis no plano (PC1 Vs. PC4).....	103
Figura II.22 - Projecção das variáveis no plano (PC2 Vs. PC3).....	103
Figura II.23 - Projecção das variáveis no plano (PC2 Vs. PC4).....	104
Figura II.24 - Projecção das variáveis no plano (PC3 Vs. PC4).....	104
Figura II.25 - Dendrograma das amostras para o método 2, pelo algoritmo de <i>Ward</i>	105
Figura II.26 - Dendrograma das amostras para o método 3, pelo algoritmo de <i>Ward</i>	105
Figura III.1 – Gráficos de teste à normalidade dos diversos elementos.....	108
Figura III.2 – Gráficos de teste à homogeneidade da variância dos diversos elementos	109

Índice de tabelas

Tabela 2.1 - Conteúdo hídrico de diversas bebidas (por 100g) (IHS, n.d.)	5
Tabela 2.2 – Elementos essenciais e elementos tóxicos em estudo	8
Tabela 2.3 – Tabela-tipo de análise de variância - ANOVA.....	17
Tabela 3.1 - Diferentes elementos e técnicas de estudo	23
Tabela 3.2 – Diferentes metodologias de estudo	25
Tabela 3.3 - Valores de LOD e LOQ em µg/L (* valores em mg/L)	25
Tabela 3.4 – Porções consideradas para os cálculos (g/dia).....	28
Tabela 3.5 – Controlo da qualidade da água no concelho de Almada, 2013 (ERSAR, 2013) ...	29
Tabela 3.6 – Dados de Asi, Cd e Pb de arroz agulha/carolino, fornecidos pelo INSA	29
Tabela 3.7 – Hipóteses totais de análise conseguidas pela realização do questionário final	30
Tabela 3.8 – Casos em estudo por interligação de análise multivariada e estudo exploratório .	30
Tabela 4.1 - Análise comparativa de Sumos/Néctares – Método 1 (µg/L e (*) mg/L)	40
Tabela 4.2 – Análise comparativa de Sumos/Néctares – Método 2 (µg/L e (*) mg/L)	41
Tabela 4.3 - Análise comparativa de Sumos/Néctares – Método 3 (µg/L e (*) mg/L)	42
Tabela 4.4 - Contribuições das variáveis dos quatro componentes principais com respectivos <i>eigenvalues</i> e variâncias – Método 1.....	43
Tabela 4.5 - Contribuições das variáveis dos quatro componentes principais com respectivos <i>eigenvalues</i> e variâncias – Método 2.....	44
Tabela 4.6 - Contribuições das variáveis dos quatro componentes principais com respectivos <i>eigenvalues</i> e variâncias – Método 3.....	44
Tabela 4.7 – Resumo da composição das componentes principais do método 1	45
Tabela 4.8 – Resumo das percentagens de variância explicada pelas combinações de PCs do método 1.....	45
Tabela 4.9 – Teste de <i>Levene</i> , homogeneidade da variância <i>p-values</i>	56
Tabela 4.10 – Tipos de análise para comparação de médias de cada variável	57
Tabela 4.11 – ANOVA, comparação das médias através de estatística paramétrica.	57
Tabela 4.12 – Comparação das médias, estatística não paramétrica - <i>Kruskal-Wallis</i>	58
Tabela 4.13 – Ingestão diária tolerável provisória, Asi, Cd e Pb (µg).....	59
Tabela 4.14 - Níveis de Asi, Cd e Pb presentes nas bebidas não alcoólicas investigadas	60
Tabela 4.15 - % <i>PTWI</i> _{diário} médio, máximo e mediano para o Arsénio inorgânico (Asi) através do consumo das bebidas analisadas.....	61
Tabela 4.16 - % <i>PTWI</i> _{diário} médio, máximo e mediano para o Cádmiu (Cd) através do consumo das bebidas analisadas.....	62
Tabela 4.17 - % <i>PTWI</i> _{diário} médio, máximo e mediano para o Chumbo (Pb) através do consumo das bebidas analisadas.....	62
Tabela 4.18 - % <i>PTWI</i> _{diário_{mx}} para o Chumbo (Pb) através do consumo de água no concelho de Almada	63
Tabela 4.19 - % <i>PTWI</i> _{diário_{mx}} de Arsénio inorgânico (Asi) através do consumo de arroz cozinhado	63
Tabela 4.20 – Alimentos considerados/não considerados em cada um dos contaminantes	64
Tabela 4.21 – Percentagens de ingestão diária tolerável provisória de chumbo – Perfil nº4	65
Tabela 5.1 – Resultados obtidos na análise PCA, três métodos	67
Tabela 5.2 - Resultados obtidos na análise HCA, três métodos (distância =100)	68
Tabela II.1 – Tabela de correspondência simbólica	87
Tabela II.2 – Tabelas de dados recolhidos, sumos e néctares em µg/L (n=3)	88
Tabela II.3 – Tabelas de dados recolhidos, sumos e néctares em mg/L (n=3)	89
Tabela II.4 – Tabela correspondente ao método 1, dados tratados. (µg/L e *mg/L)	90
Tabela II.5 – Tabela correspondente ao método 2, dados tratados. (µg/L e *mg/L)	91
Tabela II.6 – Tabela correspondente ao método 3, dados tratados. (µg/L e *mg/L)	92
Tabela III.1 - Matrizes de comparação entre níveis – LSD (<i>p-values</i>).....	110
Tabela IV.1 – Resultados analíticos e metodológicos do arsénio inorgânico (µg/L)	111
Tabela IV.2 – Número de pessoas inquiridas agrupadas consoante os casos e faixas de peso	111

1. Introdução

1.1. Contextualização

Inúmeras doenças estão a alcançar as camadas mais jovens de todo o Mundo, surgindo assim o dever de uma alimentação equilibrada e um estilo de vida saudável. A mítica frase de Hipócrates “Somos o que comemos” torna-se cada vez mais clara.

Segundo a Comissão Europeia, os principais factores de risco de morte prematura estão directamente relacionados com os hábitos alimentares e a falta de exercício físico (Comissão Europeia, n.d.-a). A obesidade, a diabetes e a hipertensão arterial são três das doenças originadas pela combinação desastrosa de uma alimentação desequilibrada e do sedentarismo, contudo é o cancro que apresenta a mais preocupante taxa de incidência sobre a população.

Em Portugal, de acordo com o *site* da Liga Portuguesa Contra o Cancro (LPCC) e com uma publicação de 2010 do semanário Grande Porto, o cancro é o segundo maior factor de mortalidade. Estima-se que em Portugal morrem 42 mil pessoas, por ano. Olhando para o panorama mundial e tendo em consideração números relativos ao ano de 2008, o cenário apresenta-se ainda mais aterrador, com 7.6 milhões de mortes, por dia (Dias, 2010). Nasce assim a necessidade mundial de promoção de um estilo de vida saudável.

Por forma a inverter a tendência de um mau estilo de vida, surge em 2005 a Plataforma de Acção Europeia “Dieta e Exercício Físico” que visa promover bons hábitos a nível de saúde, alimentação e exercício físico. Segundo dados de Janeiro de 2015, a plataforma é constituída por 33 membros da UE (Comissão Europeia - Saúde Publica, n.d.-b) e têm vindo a ser executados diversos projetos que pretendem impulsionar o desenvolvimento da saúde e bem-estar, financiados pela UE e pelo Parlamento Europeu (Comissão Europeia, n.d.-c).

Em 2005, a FoodDrinkEurope em conjunto com os restantes membros da Plataforma De Acção Europeia “Dieta e Exercício Físico” implementaram o conceito de rotulagem na parte da frente das embalagens através dos Valores Diários de Referência – VDR. Esta representação fornece informação nutricional sobre o alimento/bebida. Mais recentemente, em 2013, as embalagens passaram a conter o valor das Doses de Referência – DR, que possibilita ao consumidor saber o valor energético e a quantidade de nutrientes existentes numa determinada porção, Figura 1.1.

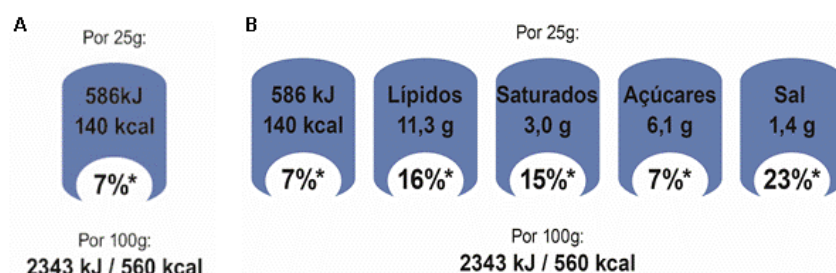


Figura 1.1 - Modelos de doses de referência. A – Apenas o valor da energia. B – Valor de energia e quantidade de ácidos gordos, ácidos gordos saturados, açúcar e sal (FoodDrinkEurope, n.d.)

Nos últimos anos e com o avançar da tecnologia tem sido exequível a produção de bebidas refrigerantes com menor índice calórico mantendo-se o mesmo rigor na qualidade. A Figura 1.2, apresentada em baixo, demonstra os resultados obtidos coleccionados pela Associação Portuguesa das Bebidas Refrigerantes Não Alcoólicas - PROBEB, em 2013. Em 2006 cada pessoa consumia cerca de 77 Kcal/dia em bebidas refrigerantes não alcoólicas, enquanto que no ano de 2012 foi registado um valor médio de 58,5 Kcal/dia, registando-se uma descida na ordem dos 24% (PROBEB, 2013).

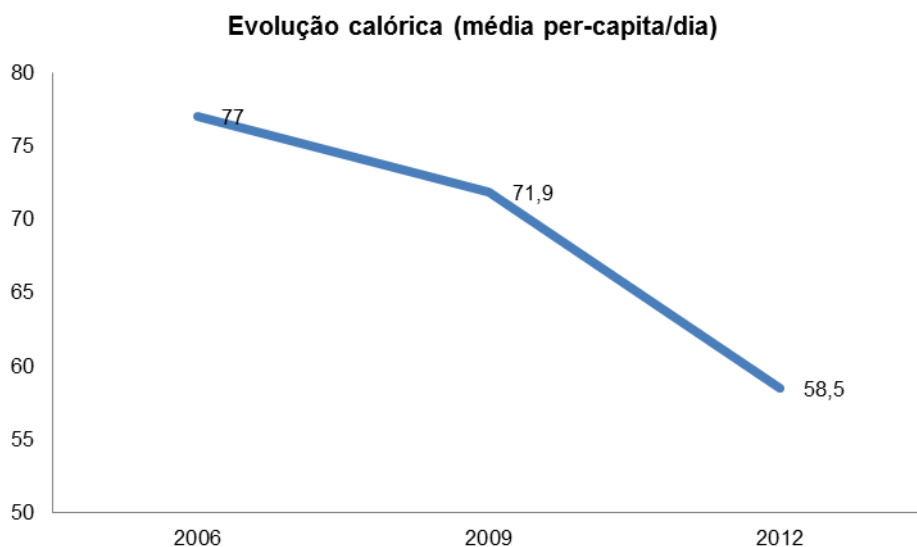


Figura 1.2 – Consumo médio de Kcal per-capita/dia de bebidas refrigerantes (PROBEB, 2013)

1.2. Objectivos

Com a presente dissertação pretende-se efectuar um estudo exploratório que vise caracterizar a exposição dos indivíduos a três diferentes contaminantes químicos, nomeadamente o arsénio, o cádmio e o chumbo. Os contaminantes referidos encontram-se presentes nalguns alimentos em quantidades significativas, motivando o desenvolvimento do tema.

Procura-se também a caracterização da população estudantil da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (FCT-UNL) quanto aos hábitos de consumo de sumos/néctares, água e arroz através da elaboração de um questionário exploratório.

Saber se é possível diferenciar sumos e néctares através da sua constituição química, elementos essenciais (micro/macroelementos) e elementos tóxicos.

Paralelamente pretende-se ainda, em termos analíticos, averiguar se podem existir diferenças significativas na interpretação de resultados obtidos no estudo por quimiometria em função de três diferentes abordagens que o Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge (INSA), mais especificamente, pelo Departamento de Alimentação e Nutrição (DAN), pode aplicar no tratamento dos limites de quantificação (LOQ).

1.3. Estrutura da dissertação

A dissertação apresenta-se dividida em 5 capítulos diferentes, entre os quais o actual que propõe a contextualização do problema a ser efectivamente estudado nos capítulos seguintes.

O segundo capítulo diz respeito aos fundamentos teóricos, possibilitando ao leitor a compreensão dos conceitos teóricos abordados ao longo de todo o estudo. Primeiramente, são apresentadas noções como os hábitos de consumo alimentar, com especial foco nos sumos e néctares de fruta e também ideias principais sobre a química alimentar. Fechando os subcapítulos de revisão bibliográfica, é realizada uma exposição de noções relacionadas com a estatística descritiva, a estatística univariada, com principal relevância para a estatística paramétrica e por ultimo estatística multivariada - análise de componentes principais e análise de *clusters*. São ainda expostas todas as etapas envolvidas e necessárias para a realização de um estudo exploratório, desde a escolha da amostra, a necessidade de realização de um pré-teste e por fim o questionário propriamente dito.

No terceiro capítulo é exibida a metodologia utilizada para a resolução de todas as etapas integrantes, desde a recolha das amostras por parte do INSA através de diferentes técnicas, bem como, a utilização de *softwares* e programas especializados quer para a análise univariada ou multivariada, quer para a elaboração e interpretação de inquéritos.

Nos dois últimos capítulos, são apresentados os resultados obtidos (capítulo 4) e expostas as conclusões de todo o estudo (capítulo 5).

2. Fundamentos teóricos

2.1. Enquadramento

O presente subcapítulo encarrega-se da apresentação de conceitos teóricos relacionados com o tema em estudo. É iniciado pela importância da hidratação no organismo humano, seguido de uma abordagem aos hábitos de consumo de sumo e néctares em Portugal e na Europa. Os dois últimos subcapítulos dizem respeito à composição química dos alimentos, em especial dos elementos tóxicos por apresentarem efeitos nocivos para a saúde.

2.1.1. A importância da hidratação

A água é o principal constituinte do organismo humano detendo funções fulcrais para o bom funcionamento do mesmo. Dada a necessidade e a importância de a promover junto dos portugueses, surgiu uma instituição vocacionada para esse fim. O Instituto Hidratação e Saúde (IHS) tem como principal encargo o despertar da comunidade médica/científica para a problemática da desidratação, evidenciando as implicações e consequências da mesma no organismo humano.

A desidratação apresenta efeitos nocivos para a saúde nomeadamente a nível dos sistemas renal, digestivo, respiratório e circulatório. O *Observatório de Hidratación y Salud* (OHS) desenvolveu um estudo que analisa a desidratação e consequentes alterações cognitivas. Concluiu, que o principal grupo de risco são as crianças e os adolescentes, apresentando alterações como a diminuição de capacidade de atenção, concentração e memória (IHS, 2009).

Sendo a água a principal fonte de hidratação conhecida, tanto que reestruturou a Roda dos Alimentos, ocupando uma posição central, existem outras opções que exibem percentagens de teores de água elevadas, tais como sumos, chás, refrigerantes, leites, sopas, entre outros. Na Tabela 2.1. são apresentados os conteúdos hídricos de algumas destas bebidas.

No mercado português são inúmeras as alternativas à água conhecidas, desde os sumos de frutos, néctares, sumos 100%, chás, bebidas isotónicas, entre outros. As bebidas com sabor têm um papel essencial, em principal no grupo de risco em cima exposto, podendo ser uma boa opção, dados os níveis de conteúdos hídrico apresentados (IHS, n.d.).

Tabela 2.1 - Conteúdo hídrico de diversas bebidas (por 100g) (IHS, n.d.)

Bebida	Água (g)
Refrigerante de cola	90,8
Refrigerante de laranja	89,4
Refrigerante de cola light	99,8
Chá (sem açúcar adicionado)	99,7
Café (sem açúcar adicionado)	96,2
Néctar light	94 – 95
Néctar	85 – 89
Sumo de frutos 100%	87 – 89
Leite de vaca UHT meio gordo	89,1
logurte líquido meio gordo	83,6

2.1.2. Hábitos de consumo de néctares e sumos de fruta

Com 4.541,9 milhões de litros consumidos em Portugal, o mercado de bebidas comerciais é constituído por quatro tipos diferentes de bebidas: bebidas alcoólicas, bebidas refrigerantes não alcoólicas, bebidas lácteas e bebidas quentes. As bebidas refrigerantes não alcoólicas representam 49% do mercado. Observou-se uma evolução positiva de cerca de 4,2% entre 2012 e 2013. Contudo os sumos de frutos apresentam uma variação negativa, com 11,7% ao contrário do que acontece com os outros itens em análise (PROBEB, 2014b) - Figura 2.1.

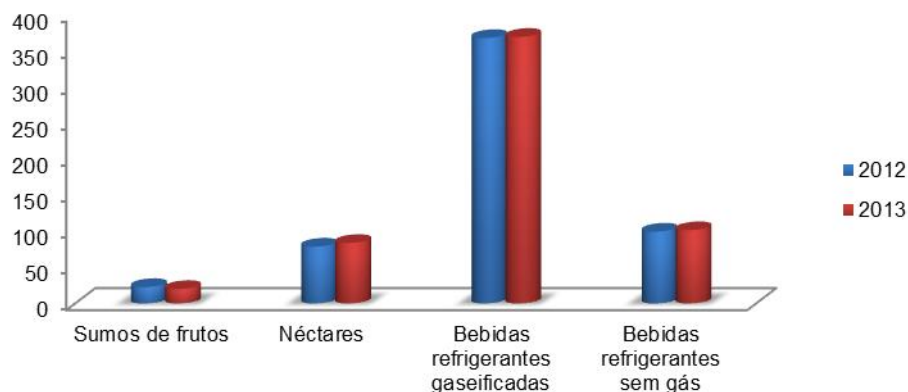


Figura 2.1 – Consumo de bebidas refrigerantes não alcoólicas, Portugal (Milhões de Litros) (PROBEB, 2014b)

A nível europeu o mesmo mercado apresentou valores na ordem dos 250.000 milhões de litros. Ao contrário do cenário apresentado a nível nacional, as variações ocorridas para os diferentes tipos de bebidas refrescantes não alcoólicas, representado pela Figura 2.2, apresentam percentagens negativas. Os sumos de frutos decaíram em 4,6%, néctares em 3,7%, bebidas gaseificadas e sem gás, baixaram 1,7% e 1,6%, respectivamente.

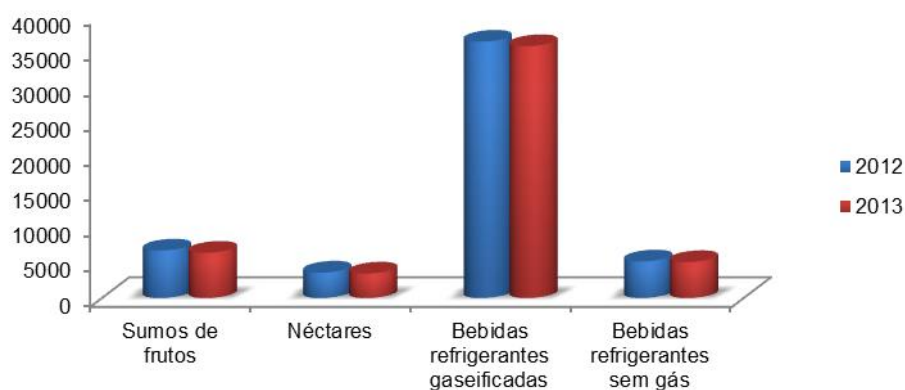


Figura 2.2 - Consumo de bebidas refrigerantes não alcoólicas, União Europeia (Milhões de litros) (PROBEB, 2014c)

Segundo uma notícia avançada pela PROBEB, datada de Julho de 2014, (PROBEB, 2014a), Portugal continua a ser dos países da UE com o menor índice de consumo de bebidas refrigerantes não alcoólicas. O estudo realizado pela Canadean, (PROBEB, 2014a), expõe uma

análise dos hábitos de consumo que compreende um período de 5 anos (2009-2013) e classifica como líderes, países como o Reino Unido e a Alemanha que apresentam valores de consumos anuais por habitante, superiores ao dobro do consumo português.

De acordo com a mesma investigação, no ano de 2013, quando incluídas as águas engarrafadas e os sumos de fruta/néctares, ainda que Portugal continue a mostrar um consumo por habitante inferior à média da UE, exibe um valor de consumo superior em relação às águas engarrafadas, como é possível constatar pela figura abaixo apresentada, sendo esta uma das principais responsáveis para uma boa hidratação (PROBEB, 2014a).

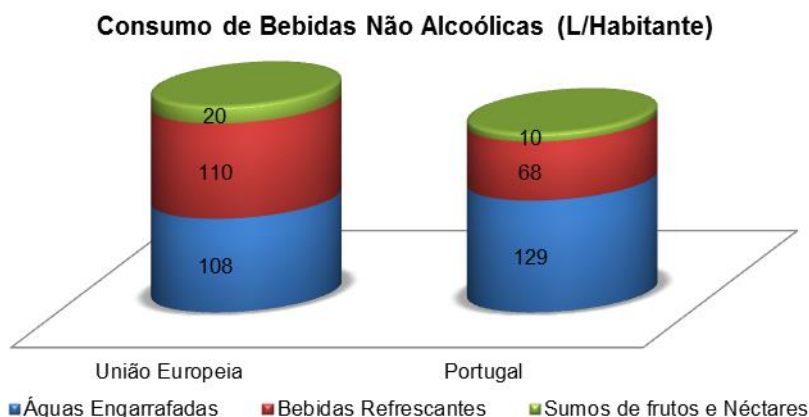


Figura 2.3 – Consumo de bebidas não alcoólicas (L/Habitante) (PROBEB, 2014a)

Segundo estes dados, anualmente em Portugal, agregando os três referidos tipos de bebidas não alcoólicas, são consumidos cerca de 206L/habitante, ficando assim, 31L atrás da média da UE que consome 237L/habitante, Figura 2.3.

2.1.3. A química dos alimentos

Elementos minerais essenciais são distinguidos por micro e macro elementos. Espalhados na natureza, são parte fulcral do metabolismo humano, cumprindo inúmeras funções no organismo, nomeadamente na transmissão, regulação, activação e controlo de processos metabólicos (Chekri et al., 2012)

Tanto os elementos micro como macro precisam de ser consumidos pelos indivíduos para um bom funcionamento do organismo, porém em quantidades diferentes. O cobre (Cu), o zinco (Zn), o ferro (Fe) e o manganês (Mn) são microelementos por se apresentarem em quantidades vestigiais, com uma dose diária necessária próxima dos 15 mg/dia, ao contrário do que acontece com o potássio (K), o sódio (Na), o cálcio (Ca), o fósforo (P) e o magnésio (Mg) que apresentam concentrações mais elevadas, logo com carências superiores, estimadas de 100mg/dia (Belitz, Grosch, & Schieberle, 2009). Têm vindo a ser publicados cada vez mais estudos relativamente ao consumo diminuto de micronutrientes. A insuficiência de consumo destes elementos poderá estar relacionada com alguns problemas de saúde pública, como o caso da diabetes, hipertensão e doenças de cariz cardiovascular, originando assim preocupação particular (M. M. B. Almeida et al., 2009; Smolin & Grosvenor, 2010).

Dois mil milhões de pessoas são atingidas pela falta de micronutrientes na alimentação, passando a ser uma das principais problemáticas a nível mundial. Esta questão originou a designação de “fome oculta” que compromete o bom funcionamento do organismo humano. A OMS estima que existam em todo o Mundo cerca de 800 milhões de pessoas que passam fome, em oposição à obesidade que apresenta um crescimento exponencial na ordem dos 500 milhões de pessoas, inclusive 42 milhões de crianças, menores de cinco anos (FAO, 2014).

A má nutrição populacional comprovada, incitou no passado ano, em Roma, a Segunda Conferencia Internacional sobre Nutrição (ICN2), que através de diversos planos e programas visa estabelecer recomendações para combater este dilema (WHO & FAO, 2014). Algumas das técnicas utilizadas para superar as fraquezas nutricionais dizem respeito ao uso de suplementações em populações de risco e ainda o fortalecimento de alimentos com maiores porções dos apontados minerais (Schmitz, 2007).

2.1.4. A exposição a elementos tóxicos

Abordados os elementos químicos essenciais, segue-se a apresentação dos elementos tóxicos. A ingestão de alimentos representa a maior fonte de exposição a estes elementos. Convém salientar que qualquer elemento apresenta níveis de toxicidade, podendo ser tóxico ou não para o organismo, dependendo das quantidades em que é ingerido. Opostamente, existem elementos que são comprovadamente tóxicos mesmo em baixas concentrações ou numa determinada forma química (Klaassen, 2001).

O arsénio, o cádmio e o chumbo são tóxicos acumulativos que podem ser absorvidos e armazenados nos inúmeros organismos vivos e consequentemente adquiridos pelo ser humano pela cadeia alimentar através de bioacumulação, originando efeitos nocivos para a saúde (Chang & Cockerham, 1994). As consequências do consumo de elementos tóxicos são definidas pelo tipo de metais ingeridos e pela constituição do hospedeiro. Factores como a idade, a genética e estilo de vida apresentam especial relevância (Klaassen, 2001).

A Tabela 2.2 representa os minerais analisados no estudo a desenvolver pela presente dissertação, classificando-os.

Tabela 2.2 – Elementos essenciais e elementos tóxicos em estudo

Elementos essenciais	Microelementos	Cobre (Cu)
		Manganês (Mn)
		Ferro (Fe)
		Zinco (Zn)
	Macroelementos	Magnésio (Mg)
Cálcio (Ca)		
Fósforo (P)		
Sódio (Na)		
Potássio (K)		
Elementos tóxicos	Arsénio (As)	
	Cádmio (Cd)	
	Chumbo (Pb)	

O arsénio é um componente tóxico em especial na sua forma inorgânica – arsénio inorgânico (Asi). O ser humano é particularmente exposto a este elemento através de águas potáveis

contaminadas, usadas posteriormente para preparação de alimentos e regas de agriculturas. As águas subterrâneas em países muito populacionais como são os casos da China, da Índia e dos Estados Unidos da América faz com que este contaminante seja um dos principais produtos químicos que maior preocupação ostenta para a saúde pública. Este elemento foi classificado pela *International Agency for Research on Cancer* (IARC) como cancerígeno para os seres humanos. A exposição ao arsénio poderá assim causar doenças de índole cancerígeno, em especial cancro de pele, bexiga e pulmões (WHO, 2012).

O cádmio é também um elemento tóxico presente nos solos e na água. Para os não-fumadores, a alimentação é a maior fonte deste contaminante, em particular pela ingestão de seres aquáticos, nomeadamente da espécie dos crustáceos. Ainda que em menor escala, culturas de cereais, em particular do arroz, apresentam também teores deste elemento. A exposição ao cádmio apresenta consequências diversas a longo prazo, principalmente aos níveis renal e respiratórios/pulmonar (WHO, 2010). A ingestão diária estimada de cádmio pelo ser humano, oriundo do consumo de água, alimentos e ainda por inalação ronda os 10 a 40 µg (Klaassen, 2001)

Também o chumbo é um dos químicos alarmantes para a saúde pública. São diversas as actividades que deixam os indivíduos em contacto com este contaminante, em especial nos países em desenvolvimento. A contaminação ambiental, actividades mineiras, reciclagem e a utilização de combustíveis com chumbo, fazem parte das principais fontes de inalação deste elemento. A nível oral, isto é, através da alimentação existe novamente uma especial preocupação no consumo de peixes, crustáceos e moluscos. Os alimentos enlatados, têm sido alvos da legislação da UE, pois são armazenados em embalagens polémicas, em parte feitas de chumbo. Relativamente ao consumo de água, a OMS estabelece um limite de 10 µg/L para chumbo em água corrente (Food Safety, 2011). As crianças constituem um especial grupo de risco, absorvendo entre 4-5 vezes mais chumbo, que os adultos (WHO, 2014).

2.2. Estudo exploratório com base em questionários

A análise exploratória ou pesquisa exploratória tem como principal objectivo o conhecimento da variável de estudo, no caso em concreto, os hábitos de consumo de sumos, néctares, água e arroz da população estudantil da FCT/UNL. Para isso, a pesquisa exploratória conta com dois passos diferenciados.

Inicialmente, terá de ser realizado um estudo preliminar / pré-teste, para avaliar a adequação do questionário final. Neste, o investigador deverá elaborar um questionário e de seguida mostrá-lo a um perito (indivíduo que conheça tanto o tipo de pessoas que fazem parte do universo questionado, como o tema em pesquisa). O auxílio do perito é um ponto de extrema importância para a criação do questionário, possibilitando, caso haja necessidade, a eliminação de perguntas desnecessárias, bem como, a formulação de perguntas mais relevantes. Posto isto, o pesquisador deverá reunir uma pequena amostra, representativa do universo, de pelo menos 50 pessoas. Este pretende evitar uma má formulação do questionário final, verificando a adequação das respostas, a partir dos resultados obtidos e das respostas alcançadas pelo mesmo (Ghiglione & Matalon, 1997; Hill & Hill, 2005).

Usualmente, as primeiras questões efectuadas por um questionário estão relacionadas com as características e informação dos casos. Habitualmente designam-se por casos os respondentes do questionário sejam eles, pessoas, famílias, empresas, países, etc. É

estritamente necessário a recolha de características pertinentes à pesquisa, quando esse aspecto não é tido em consideração, o questionário torna-se demasiado extenso o que geralmente origina uma menor taxa de respostas.

A utilização de perguntas abertas ou fechadas é um dos principais assuntos quando se procede com a criação de um questionário. Se as primeiras requerem a criação ou escrita de resposta, pelo caso, as segundas remetem o respondente à escolha de uma determinada resposta. Qualquer uma delas detém vantagens e desvantagens, as perguntas abertas exibem informação mais detalhada, podendo mesmo transmitir informação inesperada para o investigador, mas apresentam dificuldades a nível da interpretação, em particular, a nível estatístico. As perguntas fechadas, por outro lado, facilitam a análise estatística das respostas, apesar de transmitir menos informação e das conclusões por vezes serem demasiado simples.

O questionário final necessita então de uma introdução sucinta onde deve ser realizada uma pequena apresentação do investigador, natureza e objectivos da investigação. Deverá ainda contar com um pedido de colaboração e preenchimento do questionário, pelo potencial respondente, a razão da aplicação do questionário e a instituição da qual faz parte a investigação. Um *design* atraente e um *layout* claro aumentam as possibilidades de resposta por parte do possível caso (Ghiglione & Matalon, 1997; Hill & Hill, 2005).

2.3. Estatística univariada e multivariada

Como será exposto no decorrer desta dissertação, mais particularmente, no terceiro capítulo, que diz respeito às metodologias utilizadas para o desenvolvimento do estudo, a utilização de um *software* desenvolvido pela *Statsoft, Inc.* – *STATISTICA 10*, possibilitou algumas das referências bibliográficas do presente capítulo.

A *Statsoft, Inc.*, é uma corporação que se encontra associada à Dell que, por sua vez, é um dos maiores fabricantes de sistemas de *software* analítico em todo o Mundo. Apresentando uma grande procura e interesse por parte dos inúmeros utilizadores, a *Statsoft, Inc.* resolveu fornecer a todos os interessados a possibilidade de aceder electronicamente, desde 1995, ao *Electronic Statistics Textbook*, que vem do livro original de Hill, T. & Lewicki, P. *STATISTICS: Methods and Applications*. StatSoft, Tulsa, OK.

São assim apresentadas variadíssimas definições básicas, bem como descritos inúmeros métodos estatísticos que possibilitarão parte da escrita dos subcapítulos abaixo explorados.

2.3.1. Estatística descritiva

A estatística é a ciência mais importante quando se trabalha com a análise de dados. São reconhecidas diversas formas de estatística, comumente ouve-se falar de estatística descritiva, indutiva, probabilidades, multivariada, univariada, bivariada, inferência estatística, entre outros, dando aos utilizadores um enorme leque de definições e conceitos muitíssimo abrangentes.

A resolução de problemas através de estatística utiliza varias etapas, como ilustrado na Figura 2.4. É portanto um ramo da matemática que se interessa pela recolha, organização,

apresentação e análise dos dados, permitindo a obtenção de resultados e auxiliando a tomada de decisão do interessado (Spiegel, 1993).

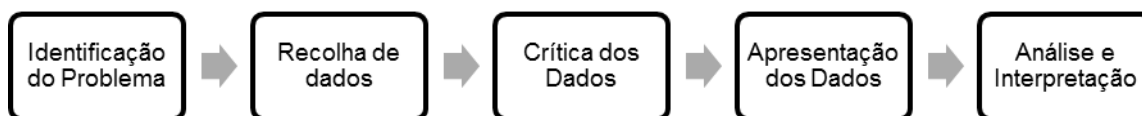


Figura 2.4 – Etapas para resolução de problemas por métodos estatísticos (Reis, 1998)

Na estatística descritiva e após a condensação dos dados recolhidos são utilizados diferentes métodos de inferência estatística que possibilitam a retirada de conclusões para uma determinada população/universo, podendo esta ser finita ou infinita (Spiegel, 1993). Através do estudo de uma amostra – subconjunto da população, tiram-se resultados com um determinado nível de confiança, representando a força da credibilidade da extrapolação (Pereira & Requeijo, 2012). A noção de probabilidade é bastante recorrente nesta fase de análise, dada a incerteza associada à inferência (Spiegel, 1993).

É possível subdividir a estatística em diferentes géneros, tendo como critério o número de variáveis a serem estudadas. Quando se trata de um estudo em que se utiliza apenas uma variável, dá-se o nome de estatística univariada. Se, por outro lado, se quiserem examinar duas variáveis diferentes, usa-se a estatística bivariada e, finalmente, se o estudo consentir três ou mais variáveis, dá-se o nome de estatística multivariada.

Na presente dissertação, será desenvolvido o estudo de duas diferentes estatísticas com base no número de variáveis. Primeiramente, será feita uma abordagem geral usando a estatística multivariada, onde se utilizarão os dados de 23 tipos de sumos. Mais tarde, analisar-se-á o caso excepcional dos sumos de laranja, onde existem 7 diferentes tipos, mas todos referentes ao mesmo género de sumo – estatística univariada. Anteriormente, numa análise exploratória dos dados, serão definidas médias, variâncias, desvios padrões, coeficientes de variação, máximos e mínimos.

2.3.2. Estatística Multivariada

Qualquer técnica que utilize na sua análise duas ou mais variáveis é reconhecida como análise multivariada. Esta tem vindo a tornar-se cada vez mais útil, permitindo com base no conhecimento uma tomada de decisão mais atempada e eficaz, oferecendo informação sobre os dados analisados (Hair, Black, Babin, Anderson, & Tatham, 2006).

É então possível encontrar esta análise aplicada em diversos âmbitos, entre os quais se destaca a área das análises químicas. A quimiometria é o nome oferecido pela junção da química com a estatística. Através da análise multivariada é então possível analisar inúmeras variáveis químicas de diferentes amostras (Kumar, Bansal, Sarma, & Rawal, 2014). São identificadas três áreas na quimiometria: planeamento e optimização de experiências, reconhecimento de padrões e calibração multivariada (P. Pereira et al., 2014).

Com o passar dos anos e o avanço tecnológico, têm sido desenvolvidos inúmeros programas de análise multivariada como são o caso do MatLab®, Minitab®, Octave®, SPSS® ou o

Statistica®. Este último será o *software* estatístico utilizado para a elaboração da presente dissertação, como será explicado nos capítulos subsequentes (P. Pereira et al., 2014).

Admite-se que grande parte das técnicas multivariadas conhecidas são simplesmente a ampliação das técnicas de análise univariada e bivariada, como é o caso da regressão linear, empregando exclusivamente mais variáveis no estudo. Contudo existem métodos exclusivamente multivariados, como é o caso da análise de componentes principais e a análise de *clusters* que relacionam diferentes conjuntos de variáveis (Hair et al., 2006).

2.3.2.1. Análise de Componentes Principais – PCA

Com Karl Pearson, em 1901, surgiu a análise de componentes principais, com a sigla PCA que vem do termo em inglês, *Principal Component Analysis*. É uma técnica de análise multivariada não supervisionada o que quer dizer que a regra de classificação é desconhecida, que investiga semelhanças e divergências entre as amostras

O PCA é considerado um método de análise exploratória de dados que visa agrupá-los. Esta técnica tem como objectivo a redução do número de variáveis iniciais, fundamentada pela correlação existente entre elas, para a criação de novas variáveis, componentes principais – PC's, que não se encontram correlacionadas entre si. Estas novas variáveis têm como propósito explicar o máximo da variação total dos dados, utilizando o menor número de componentes possível, sem especial perda de informação. Estas componentes são apresentadas por ordem de importância decrescente. Significa assim, que a primeira componente originada permite uma maior explicação do modelo, seguido da segunda componente e assim consecutivamente. A soma de todas as componentes apresenta uma variação explicada de 100%. Os *eigenvalues* – valores próprios, representam a importância que determinada variável tem para o modelo. Inicialmente, todas as variáveis possuem *eigenvalue* 1, quando aplicada a técnica PCA, os valores alteram-se sendo a soma dos *eigenvalues* de todos os PC's igual à quantidade de variáveis em análise. Na escolha dos componentes principais representativos do novo modelo, utiliza-se o método de *Kaiser*, que admite as componentes cujo *eigenvalue* é superior a 1 (Maroco, 2003; Moreira, 2007).

A representação gráfica facilita a interpretação de resultados que dificilmente seriam perceptíveis através de dados e/ou tabelas. As projecções de casos e variáveis no plano possibilitam a identificação de correlações.

O uso desta metodologia só começou a ganhar impacto com a chegada dos computadores e *softwares* estatísticos desenvolvidos para esse fim, começando assim a ser aplicado mais facilmente em inúmeras áreas, como a engenharia, química e bioquímica, entre outras.

2.3.2.2. Análise de Clusters – HCA

Traduzido directamente do inglês, *cluster* significa, como substantivo: aglomerado e/ou grupo. Assim, tal como o próprio termo indica, a análise de *clusters* pretende agrupar/aglomerar diferentes dados. As variáveis em estudo são então agrupadas, por revelarem um grau de associação elevado de forma a perfazerem um *cluster*, sem qualquer explicação ou interpretação para o utilizador. Esta análise é normalmente um ponto de partida para análises

posteriores, em busca de representações mais perceptíveis. É ainda de salientar que esta análise é utilizada em diferentes campos, como na medicina, biologia ou ciências sociais. Este tipo de análise normalmente utiliza três métodos diferentes, nomeadamente: *joining*, *two-way joining* e *k-means clustering* (StatSoft, Inc. Tulsa, 2013).

Joining, é a principal e a mais utilizada técnica da análise de *clusters*, também conhecida por *Hierarchical Cluster Analysis* – HCA. Tem como finalidade a associação de objectos tornando os *clusters* cada vez maiores, através de uma qualquer medida de similaridade e posterior selecção de algoritmo de aglomeração (Sarstedt, Marko; Mooi, 2014). Este método origina assim dois diferentes tipos de dendrogramas, o *Horizontal Hierarchical Tree Plot* e o *Vertical Hierarchical Tree Plot*, que conforme os nomes indicam, são gráficos horizontais ou verticais de uma árvore hierárquica.

No início do gráfico, os casos encontram-se isoladas e totalmente desagrupados. Com o decorrer do método as variáveis vão-se agrupando e cada nó representa um novo *cluster*. No final é gerado um único *cluster* que envolve todas as variáveis. A Figura 2.5 representa um exemplo retirado do *STATISTICA 10*, de uma árvore hierárquica – dendrograma, que utiliza a distância euclidiana para os cálculos e o método de aglomeração *single linkage* - vizinho mais próximo (StatSoft, Inc. Tulsa, 2013).

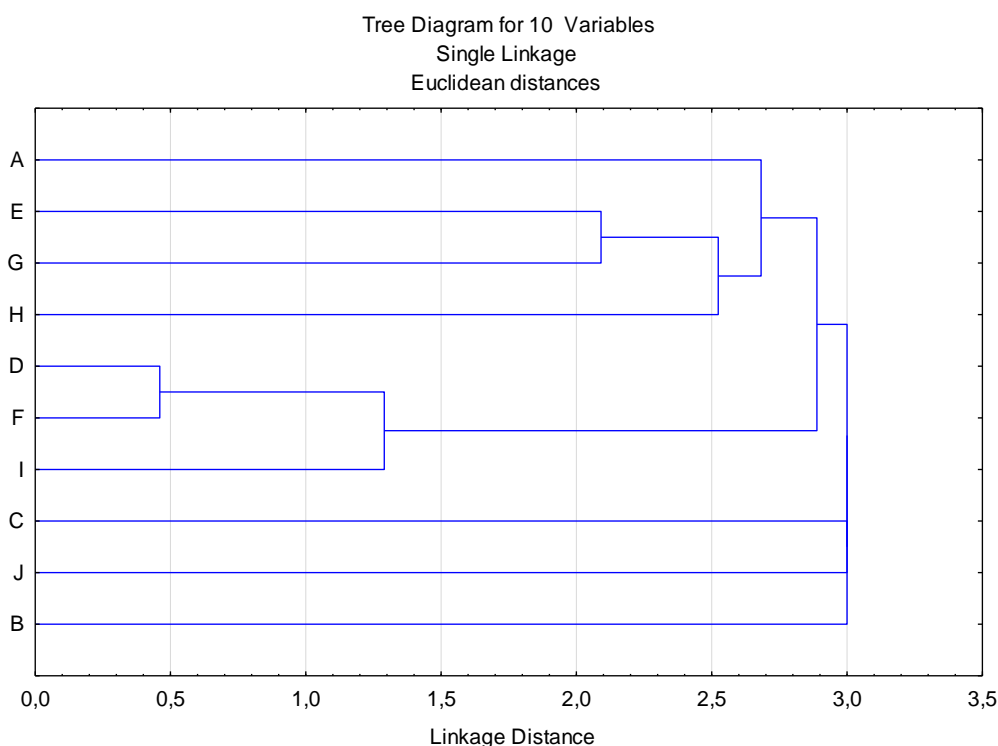


Figura 2.5 – Exemplo de dendrograma, *software Statistica*

Como já referido anteriormente, este método usa diferentes distâncias para medida de semelhança/similaridade, geralmente são utilizadas distâncias euclidianas, pois são simples de serem calculadas operando num espaço multidimensional. Por vezes utiliza-se a *Squared euclidean distance* – Quadrado da distância euclidiana, origina uma árvore hierárquica onde os *clusters* apresentam uma melhor interpretação, graças à expressão matemática que é determinada pela fórmula (2.1), que calcula a distância entre os variados pares de objectos (Sarstedt, Marko; Mooi, 2014).

$$d_{ij} = \sum_{k=1}^n (x_{ik} - x_{jk})^2 \quad (2.1)$$

Para além das distâncias em cima faladas, o *software* possibilita ainda a utilização de outras metodologias para os cálculos de distâncias. Técnicas como *Chebychev distance*, *Power distance*, *City-block (Manhattan) distance* e *Percent disagreement*.

Escolhida a técnica para calculo das distâncias, surge a necessidade de seleccionar a *linkage rule* mais apropriada. Esta fase, que provem da escolha do algoritmo de aglomeração é conhecida mais vulgarmente como *clustering*.

Na primeira etapa, quando duas variáveis são ligadas entre si, esta correspondência é feita pelo cálculo das distâncias, anteriormente referido. De seguida, aquando do momento em que foi constituído o primeiro *cluster*, ligando vários objectos entre si, é necessário a utilização de um algoritmo de aglomeração. De seguida é apresentada a regra de ligação aproveitada no caso de estudo.

Ward's method – Método desenvolvido por Ward, J. H., Jr. com o documento *Hierarchical Grouping to Optimize an Objective Function*, publicado em 1963 pelo American Statistical Association – ASA no *Journal of the American Statistical Association*. O autor estimou que fossem realizadas 100 observações para uma boa execução do método, contudo, estudo posteriores com um número inferior às ditas 100 observações, apresentam resultados igualmente credíveis (Hair et al., 2006). É igualmente conhecido pelo método da *mínima variância*, com o objectivo de aumentar a homogeneidade dentro dos grupos, logo em cada etapa (*clustering*) o método aglomera os grupos que minimizam o aumento na soma total dos quadrados.

Tanto a medida de similaridade/semelhança como o algoritmo de aglomeração utilizados no caso de estudo, encontram-se apresentados no esquema seguinte, que selecciona entre as diversas opções apresentadas de acordo com o livro *Multivariate Data Analysis* (6ª Edição) (Hair et al., 2006). Figura 2.6.

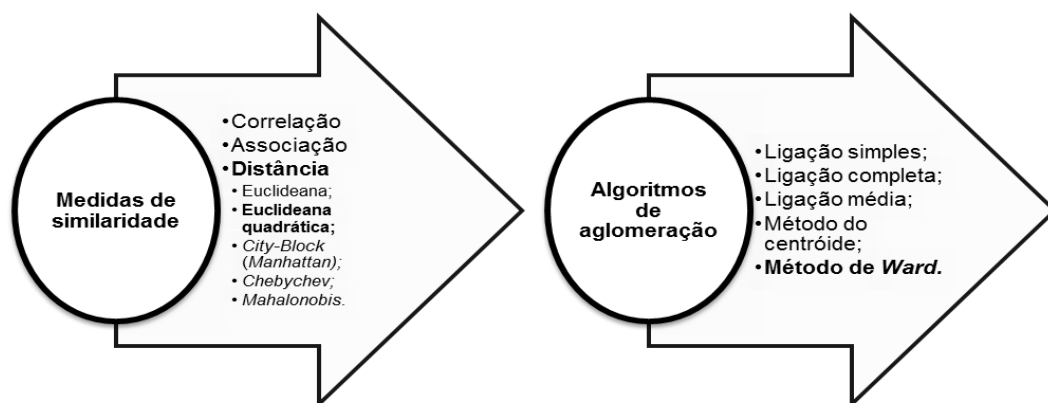


Figura 2.6 – Resumos das características de HCA seleccionadas

2.3.2.3. A quimiometria. Aplicação de PCA e clusters no ramo alimentar

São inúmeros os estudos desenvolvidos na área alimentar que utilizam a aplicação e o uso da estatística multivariada. Em especial, foram procurados estudos cujas metodologias utilizadas foram as *Inductively coupled plasma mass spectrometry* (ICP-MS) e *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (ICP-OES) para obtenção dos dados e a análise de componentes principais e a análise de *clusters* em simultâneo, para posterior análise.

No Brasil, em particular no município do Rio Grande do Sul, investigadores analisaram erva-mate, que posteriormente origina um chá. Macro e micro nutrientes foram diferenciados e apresentadas conclusões com base nestes métodos (Marcelo, Martins, Pozebon, Dressler, & Ferrão, 2014).

Ainda no Brasil, produtos como a farinha de trigo (Lima et al., 2010), as couves (Fadigas et al., 2010), o leite (Nascimento et al., 2010), as sementes de feijão (W. Santos et al., 2009) e o repolho (Anunciação, Leao, Jesus, & Ferreira, 2011) foram analisados através da estatística multivariada produzindo diferentes artigos científicos.

Na ásia, mais em particular no Japão, foi desenvolvido um artigo publicado no ano de 2012, onde são estudadas amostras de arroz, de 4 diferentes países: Japão, Estados Unidos, China e Tailândia. O arroz é um dos principais alimentos básicos e mais consumidos em todo Mundo, em particular nos países asiáticos. Esta é também uma publicação interessante pois, tal como discutido anteriormente, o arroz é um dos produtos que contém maior teor de arsénio, na sua composição elementar. Na análise de PCA desenvolvida pelo artigo em questão, é plenamente perceptível a diferenciação das diversas espécies de arroz consoante o seu país de origem (Ariyama, Shinozaki, & Kawasaki, 2012).

Na Europa, apresentando resultados similares entre os dois métodos, HCA e PCA, foram examinadas 30 amostras de ervas medicinais - Turquia (Tokalioğlu, 2012). Apesar da não utilização da estatística multivariada é de salientar um estudo realizado em Itália, onde foi dada especial relevância aos doentes celíacos e consequente análise de diferentes alimentos sem glúten. Foram então investigados inúmeros elementos químicos através da ICP-MS de 27 tipos de alimentos diferentes e concluiu-se que os alimentos analisados possuem concentrações médias abaixo das toleradas pela legislação. Verificou-se que estes alimentos, sem glúten, feitos de farinhas refinadas ou amidos possuem um valor nutricional baixo aquando da comparação com alimentos similares provenientes de farinhas de trigo (Orecchio et al., 2014). Em 2013, na Servia, foi exibido um *paper* que examinou a farinha moída. Este último, apresenta características diferentes dos projectos anteriores, uma vez que dá conta da análise de um processo global da moagem de farinha em diversas vertentes, em vez da análise e do cálculo dos elementos químicos de um dado produto (Pojić, Spasojević, & Atlas, 2013).

Apesar dos diferentes estudos apresentados anteriormente, aquele que mais se identifica com o presente caso de estudo foi desenvolvido no estado de Bahia, no Brasil. O projecto teve como objectivo avaliar, através do PCA e HCA, a composição mineral de 16 amostras de brócolos de acordo com 4 diferentes cidades (Feira de Santana, Jacuípe, Moro do Chapéu e Berimbau), 2 diferentes tipos de cultura (convencional e orgânico) e 2 estações do ano (verão e inverno). Os elementos químicos foram determinados a partir da espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, ICP – OES. Quando foram recolhidos dados no verão, os investigadores tiveram ainda atenção a dois diferentes métodos, cozinhado e cru.

Após realizadas as análises estatísticas, os pesquisadores concluíram que não se conseguem diferenciar os brócolos consoante a cidade de origem, estações do ano ou tipo de cultura. Somente tendo em conta amostras cruas e cozidas é possível extrair conclusões significativas. Os autores do projecto apresentam para conclusão o gráfico que projecta os casos no plano (PCA) e o dendrograma que utiliza a distância euclidiana simples (HCA), notando-se uma clara separação das amostras em cada um dos casos e mostrando-se complementares uma da outra. (A. Santos et al., 2012)

2.3.3. Estatística Univariada

Os sumos de laranja, como será constatado no decorrer da dissertação, apresentam um caso de estudo especial. Assim, posteriormente e com base nos resultados obtidos pela estatística multivariada, foi executada uma análise exploratória com base numa estatística univariada dos sumos referidos.

2.3.3.1. Comparação das médias – ANOVA

Análise de variância, *ANalysis Of VAriance* (ANOVA), é um método paramétrico que permite a comparação de parâmetros, entre os quais, a média, de diversas populações. A aplicação deste modelo no estudo está somente relacionado com a análise a um factor (*one-way ANOVA*). O modelo de efeitos fixos da ANOVA é descrito pela seguinte expressão (2.2):

$$Y_{ij} = \mu_i + \varepsilon_{ij} = \mu + \tau_i + \varepsilon_{ij} \quad (2.2)$$

dado que,

Y_{ij} são as observações independentes e normalmente distribuídas com variância constante e média igual a $\mu_i = \mu + \tau_i$ (i – nível)
 μ média global
 τ_i parâmetro correspondente ao efeito do nível i
 ε_{ij} variável aleatória normalmente distribuída com valor esperado nulo e variância constante

Formulam-se duas hipóteses para testar se existem diferenças significativas entre os vários níveis τ_i , descritas pela seguinte forma:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_k$$

$$H_1: \mu_i \neq \mu_k, \text{ para, pelo menos, um par } (i, k)$$

onde,

k é o número de amostras/níveis
 n_k tamanho das amostras
 N tamanho total das amostras ($N = a \times n$)
 \bar{Y}_i média das amostras
 $\bar{Y}_{..}$ média global
 y_{ij} valores da resposta Y

$$i = 1, 2, 3, \dots, k$$

$$j = 1, 2, 3, \dots, n$$

Seguidamente são apresentadas as fórmulas (2.3) e (2.4) que permitem calcular as somas dos quadrados e as expressões (2.5) e (2.6) que calcula os valores dos desvios quadrados médios, das fontes de variação que compõem a ANOVA, Tabela 2.3.

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{Y}_{..})^2 \quad (2.3)$$

$$SS_T = SS_B + SS_W \quad (2.4)$$

$$MS_B = \frac{n \sum_{i=1}^a (\bar{Y}_{i.} - \bar{Y}_{..})^2}{(a-1)} \quad (2.5)$$

$$MS_W = \frac{\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{Y}_{i.})^2}{(N-a)} \quad (2.6)$$

Por último é calculado o quociente destas variâncias, MS_B e MS_W , obtém-se o valor de F_0 que será comparado ao valor crítico da distribuição $F(F_{\alpha; (a-1); (N-a)g.l.})$ que tem em conta o valor de significância, α , o numero de graus de liberdade do numerador, $a - 1$, e do denominador, $N - a$. A hipótese nula é rejeitada sempre que o valor F_0 seja superior ao valor de $p-value$ obtido pela estatística F . A informação aqui transmitida é sumarizada pela tabela da ANOVA, Tabela 2.3 (Pereira & Requeijo, 2012; Reddy, 2011).

Tabela 2.3 – Tabela-tipo de análise de variância - ANOVA

Fonte de variação	SS	Graus de liberdade	MS	F_0	$p-value$
Entre níveis (B)	SS_B	$a - 1$	$SS_B / (a - 1)$	MS_B / MS_W	$F_{\alpha; (a-1); (N-a)g.l.}$
Erro (W)	SS_W	$N - a$	$SS_W / (N - a)$		
Total	SS_T	$N - 1$			

▪ Pressupostos da Análise de Variância – ANOVA

Quando se utiliza a ANOVA é necessário a validação de pressupostos subjacentes à análise de variância, verificados através da análise de resíduos. Esta análise deve ser sempre efectuada, para garantir que os resultados obtidos pela ANOVA não traduzem conclusões erradas. Para tal, têm de se verificar a normalidade dos resíduos com valor médio nulo, variância constante e independência. Os resíduos são portanto calculados a partir da diferença entre o valor observado e o valor previsto/esperado, pelo modelo (média das amostras), fórmula (2.7).

$$e_{ij} = y_{ij} - \bar{Y}_{i.} \quad (2.7)$$

Os valores dos resíduos permitirão saber, através de gráficos pormenorizados o estudo da normalidade e da variância. De forma a investigar se os resíduos são normalmente

distribuídos, usa-se o gráfico das probabilidades da distribuição normal (valores esperados normalizados Vs. resíduos). Se o resultado for aproximadamente uma recta, admite-se que existe normalidade, critério satisfeito a maioria das vezes. A forma mais poderosa de verificar a normalidade dos dados passa pela utilização de testes estatísticos, como são o caso do teste *Kolmogorov-Smirnov*, *Qui-Quadrado*, *Anderson-Darling*, *Shapiro-Wilk* e muitos mais, contudo no caso de estudo apresentado tal não será possível, devido ao diminuto número de dados.

Quanto à variância, o gráfico que cruza resíduos e valores previstos é o procedimento mais apropriado. No caso de não se verificar o pressuposto da variância constante, o gráfico irá apresentar a forma de um funil, o que significa que a dispersão dos dados aumentou ou diminuiu com os valores das observações. São também utilizados testes estatísticos que permitem averiguar a homogeneidade da variância, testes de *Levene*, *Brown & Forsythe* e *Bartlett*, estão entre os mais conhecidos (Bradley, 2007; Pereira & Requeijo, 2012)

O teste de *Levene*, proposto pelo matemático que lhe deu nome em 1960, foi escolhido por ser um teste eficaz quando se tem poucas amostras e cuja normalidade possa não ser verificada. Para além disso, este teste utiliza a estatística *F* de *Fisher* que já anteriormente foi empregada. Ele compara a homogeneidade entre variâncias de diversas populações, admitindo que se têm k ($i = 1, 2, 3, \dots, k$) amostras aleatórias independentes entre si, com n_i variáveis, constrói-se o seguinte teste de hipóteses:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_3^2 = \dots = \sigma_k^2$$

$$H_1: \sigma_i^2 \neq \sigma_j^2, \text{ com } i \neq j$$

A estatística teste é então dada pela equação (2.8):

$$W_0 = \left(\frac{N-k}{k-1} \right) \frac{\sum_{i=1}^k n_i (\bar{Z}_i - \bar{Z})^2}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (Z_{ij} - \bar{Z}_i)^2} \quad (2.8)$$

Em que

$$Z_{ij} = |Y_{ij} - \bar{Y}_i|, j = 1, 2, 3, \dots, n_i$$

Rejeita-se H_0 caso $W_0 > F_{(k-1, n-k)}$ concluindo-se que não existe homogeneidade da variância. Caso isso aconteça terá de se proceder com o estudo através de técnicas estatísticas não paramétricas (A. de Almeida, Elian, & Nobre, 2008).

2.3.3.2. Estatística paramétrica – LSD

A ANOVA permite concluir que existem diferenças entre os diversos níveis contudo não indica quais são esses níveis. Um teste bastante utilizado neste caso é o teste da menor diferença significativa, *Least Significant Difference (LSD)*. Este teste considera um teste de hipóteses de comparação de médias entre duas populações, onde entra em consideração com a variância do erro, MS_W , e ainda a estatística t de Student (Pereira & Requeijo, 2012), expressão (2.9).

$$t_0 = \frac{\bar{Y}_i - \bar{Y}_j}{\sqrt{MS_W(1/n_i + 1/n_j)}} \quad (2.9)$$

\bar{Y}_i, \bar{Y}_j , média das observações dos níveis i, j , respectivamente
 n_i, n_j número de observações dos níveis i, j , respectivamente

Como o número de observações ($n_1 = n_2 = \dots = n_a = n$) , no caso de estudo em concreto, é igual em todos os níveis têm-se a fórmula (2.10):

$$LSD = t_{\frac{\alpha}{2}; (N-a)g.l} \sqrt{\frac{2MS_W}{n}} \quad (2.10)$$

2.3.3.3. Estatística não-paramétrica – Kruskal-Wallis

Os testes anteriormente descritos, como o teste de variância da ANOVA, necessitam de suposições, nesse caso, de pressupostos. Quando os mesmos são violados ou simplesmente não conseguem ser cumpridos (por exemplo num caso em que a população seja extremamente assimétrica) usam-se os teste não paramétricos.

O teste de *Kruskal-Wallis* é um teste não paramétrico para a comparação de médias, conhecido também pela atribuição de postos ou *ranks*, que dizem respeito aos números de ordem, onde as somas para k amostras são $R_1, R_2, R_3, \dots, R_k$. A estatista é dada pela expressão (2.11):

$$H = \frac{12}{N(N+1)} \sum_{i=1}^k \frac{R_i^2}{N_i} - 3(N+1) \quad (2.11)$$

k número de amostras

$N_1, N_2, N_3 \dots, N_k$ tamanho das amostras

$N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_k$, tamanho total de todas as amostras

Este teste aproxima-se de uma distribuição *qui-quadrado*, χ^2 , com $k - 1$ graus de liberdade, pelo que o critério de decisão terá em conta o valor crítico dessa mesma distribuição (Spiegel, 1993).

3. Metodologia

O presente capítulo visa apresentar toda a metodologia empregue na elaboração da dissertação. A metodologia subdivide-se em quatro grandes etapas que possibilitam o cumprimento dos objectivos traçados no início.

Numa primeira fase, executada pelos laboratórios do departamento de alimentação e nutrição do Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge (INSA) foram recolhidas amostras de diferentes sumos e néctares e feita uma análise química das mesmas.

A par com a primeira fase foi desenvolvido um questionário, pela autora da dissertação em conjunto com a orientadora da dissertação e um elemento do INSA-DAN, que compreende analisar os hábitos de consumo por parte da população estudantil da FCT-UNL, de modo a avaliar a exposição a possíveis contaminantes em diferentes alimentos.

Quando recolhidas e analisadas, todas as amostras, procede-se com a análise dos dados, estatística uni e multivariada, perfazendo a terceira etapa do projecto.

Por último, são retiradas as conclusões e interpretações dos resultados obtidos através do estudo exploratório e da análise estatística. Calculam-se então as ingestões diárias toleráveis e comparam-se com os valores tolerados recomendáveis, tabelados

Na Figura 3.1 são expostas as etapas de todo o trajecto da dissertação que permitiram o cumprimento dos objectivos anteriormente apresentados.

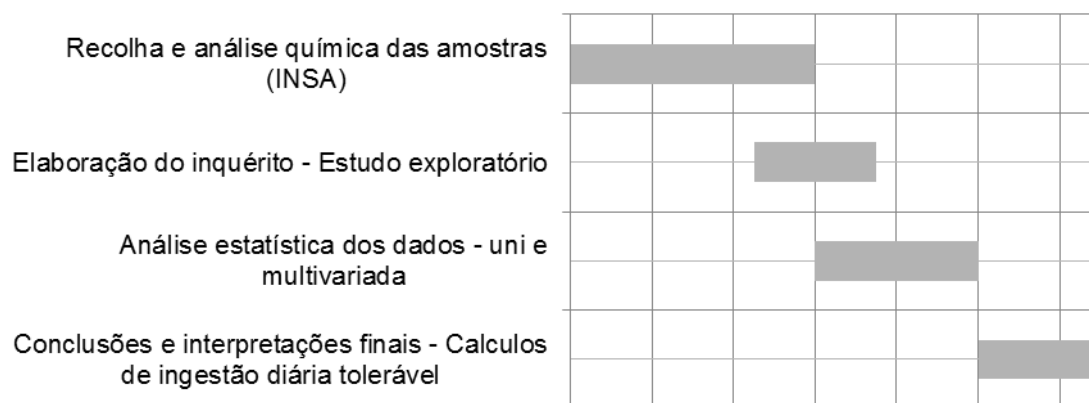


Figura 3.1 – Etapas chave da dissertação

3.1. Recolha e análise química das amostras

3.1.1. Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge (INSA)

O Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge (INSA) foi fundado em 1899, pelo médico e humanista que lhe deu nome, Ricardo Jorge. É um organismo detido pelo Ministério da Saúde, que desenvolve inúmeras funções na área da saúde, entre outras. Possui autonomias científicas e financeiras. (INSA, 2010b)

O INSA concilia seis departamentos, entre os quais está o Departamento de Alimentação e Nutrição (DAN), no qual foi investigado e expandido o presente estudo. Este departamento desenvolve projectos a nível da segurança alimentar e nutrição promovendo sempre a melhoria contínua do estado nutricional e de saúde da população. (INSA, 2010a)

São ainda de evidenciar os vários membros associados a esta instituição, dos quais se podem salientar a Organização Mundial de Saúde (OMS) e o *European Food Safety Authority* (EFSA), que cooperam directamente com o DAN, participando em inúmeros programas e planos quer a nível nacional como internacional.

3.1.2. Análise química

As análises químicas efectuadas pelo INSA tiveram como objecto de estudo 23 amostras, das quais 13 são sumos e as restantes 10, néctares. Na Figura 3.2 são apresentados todos os tipos de sumos/néctares observados bem como os diferentes sabores.



Figura 3.2 – Esquematização das amostras analisadas

Em cada uma das amostras foram examinados 12 elementos químicos através de dois diferentes métodos. Cobre (Cu), Arsénio (As), Cádmio (Cd) e Chumbo (Pb), através de uma técnica designada de *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (ICP-MS).

Em português, espectrometria de massa acoplada a plasma induzido, trata-se de uma prática extremamente rigorosa e sensível tendo a capacidade de determinar muitos dos elementos constituintes da tabela periódica, apresentando níveis de detecção na ordem dos ppb (partes por bilião, relativamente a amostras alimentares).

É possível ainda acoplar um cromatógrafo líquido de alta resolução, *High-Performance Liquid Chromatography* (HPLC), que permite a quantificação química de elementos mais peculiares, com é o caso de arsénio inorgânico (Asi) que exhibe um elevado nível de toxicidade permitindo uma melhor e mais correcta avaliação do risco para a saúde. Este elemento foi também estudado pelo INSA, mas que em concordância com a organização foi retirado das tabelas, por se mostrar desnecessário para o presente estudo.

Para os restantes elementos, Manganês (Mn), Ferro (Fe), Zinco (Zn), Magnésio (Mg), Cálcio (Ca), Fósforo (P), Sódio (Na) e Potássio (K), foi utilizada a técnica *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (ICP-OES), espectrometria de emissão atómica com plasma acoplado indutivamente, técnica multielementar possibilitando a investigação de vários elementos, de um elevado número de amostras e em relativamente pouco tempo. A Tabela 3.1 esquematiza os diferentes elementos químicos e as diferenças técnicas de estudo.

Tabela 3.1 - Diferentes elementos e técnicas de estudo

Elemento Químico	Abreviatura	Técnica
Cobre	Cu	ICP-MS
Arsénio	As	
Cádmio	Cd	
Chumbo	Pb	
Manganês	Mn	ICP-OES
Ferro	Fe	
Zinco	Zn	
Magnésio	Mg	
Cálcio	Ca	
Fósforo	P	
Sódio	Na	
Potássio	K	

A preparação das amostras é feita da mesma forma, para cada uma das técnicas, sendo esta uma etapa fundamental da experiência, apresentando elevados níveis de contaminação. Em 3mL de sumo são misturados reagentes, tais como o peróxido de hidrogénio - H_2O_2 e o ácido nítrico - HNO_3 , conduzindo a solução posteriormente ao micro-ondas, Figura 3.3.

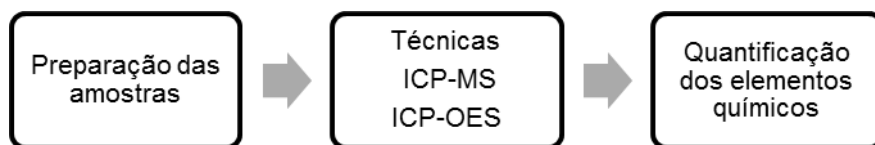


Figura 3.3 – Etapas constituintes do processo de análise química

3.2. Elaboração do questionário – Estudo exploratório

Surgindo a necessidade de elaboração de um questionário, foi inicialmente explorada a utilização do SurveyMonkey® que é um dos mais conhecidos *websites* para criação de questionários através da internet. Contudo, após a criação e esquematização do inquérito em papel e de acordo com as necessidades previstas, esta preferência não se apresentou uma escolha correcta, pois apesar de este já ter sido utilizado durante a vida académica, apresenta um número limite de dez perguntas aquando da utilização do pacote básico - versão gratuita.

Os formulários do Google Inc. revelaram-se, desta feita, uma escolha final acertada. Proporcionando a elaboração de um formulário com um maior número de perguntas. Esta alternativa é igualmente vantajosa por apresentar folhas de cálculo simplificadas e elaborando gráficos automáticos.

Primeiramente, para o pré-teste, foi enviado um *e-mail* a todos os alunos da turma de Gestão da Qualidade do presente ano lectivo, 1º semestre. E por último, na execução do estudo exploratório propriamente dito, através da divisão académica responsável, foi solicitado pela autora da dissertação e da respectiva orientadora, o envio de um novo *e-mail*, solicitando toda a população estudantil da FCT-UNL a responder ao questionário, fornecendo o URL do mesmo.

3.3. Análise estatística dos dados

3.3.1. Preparação dos dados

As 23 amostras de sumos e néctares analisadas dizem respeito a bebidas representativas do mercado português. As mesmas foram adquiridas em maio de 2014 na região de Lisboa, de forma aleatória em diversos super e hipermercados.

Cada uma das bebidas foi analisada três vezes em replicado ($n=3$) e os resultados foram expressos em mg/100mL e µg/L, consoante a técnica utilizada, ICP-OES e ICP-MS, respectivamente. Dessas três replicações foi calculada a média dos valores e consequente desvio padrão (Tabela II.2 e Tabela II.3 – II. Anexo).

Os limites de quantificação (LOQ) e detecção (LOD) são parâmetros medidos e calculados geralmente com base na resposta a um determinado instrumento analítico, sendo conhecidos vulgarmente por limites instrumentais. Estes são especialmente relevantes quando se estudam estimativas de avaliações de risco a uma determinada substância (EFSA, 2010a).

O limite de detecção é representado pela menor concentração da substância em estudo que pode ser detectada, mas não obrigatoriamente quantificada, que no caso da presente dissertação serão os sumos/néctares. O LOD pode ser calculado através de três diferentes métodos, o método visual, o método da relação sinal-ruído e o método baseado em parâmetros da curva analítica, para cada um dos elementos químicos requeridos (Ribani, Grespan Bottoli, Collins, Fontes Jardim, & Costa Melo, 2004). O limite de quantificação é representado pela menor concentração da substância examinada que pode ser medida, através de um processo

experimental definido. Tal como o que acontece no caso do LOQ, este limite também pode ser determinado de três maneiras distintas (Ribani et al., 2004).

Comparados os valores das médias dos resultados obtidos com os valores dos limites de quantificação – LOQ – de cada elemento, surgiram três diferentes métodos de análise, sumariados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Diferentes metodologias de estudo

Se valor Médio < LOQ	
1º Método	= 0
2º Método	= LOQ
3º Método	= 0,5 LOQ

De acordo com a bibliografia investigada, tanto o valor de LOD como o valor de LOQ são admissíveis para a metodologia (EFSA, FAO, & WHO, 2011) e (EFSA, 2010a). Contudo como o laboratório do INSA optou pela utilização do valor de LOQ, este foi igualmente considerado para a realização da dissertação.

Os valores de LOQ e LOD foram determinados pelo laboratório e apresentam os seguintes valores - Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Valores de LOD e LOQ em µg/L (* valores em mg/L)

	Cu	As	Asi	Cd	Pb	Mn	Fe	Zn	Mg*	Ca*	P*	Na*	K*
LOD	0,104	0,08	0,05	0,08	0,144	2,8	6,5	6,2	0,116	0,055	0,13	0,159	0,245
LOQ	2	2	5	2	4	10	30	30	0,4	0,4	0,2	0,5	1

3.3.2. Técnicas de análise estatística

Na análise estatística dos dados serão utilizadas duas diferentes ferramentas informáticas. Em primeiro lugar o *Microsoft Office Excel 2013* (ou semelhante) necessária em qualquer estudo estatístico, particularmente no pré-tratamento dos dados. Cálculos das médias, desvios padrão e ainda a elaboração de gráficos, relativamente ao ponto anterior.

Organizadas e estruturadas tabelas conforme as necessidades, utilizar-se-á o *Statsoft Statistica Software 10*, software que permite ao utilizador a realização de inúmeras operações. Inicialmente, para a análise de componentes principais – PCA e posteriormente, para a análise de *clusters* – HCA, onde esta última servirá de análise confirmatória para os dados/resultados obtidos no primeiro método. O programa foi ainda utilizado na análise univariada, no estudo paramétrico dos sumos de laranja.

3.3.2.1. Análise de Componentes Principais – PCA

De acordo com os projectos estudados e já anteriormente referidos no anterior capítulo do presente documento, neste método não é necessária uma standardização dos dados. A análise inicia-se então pela seguinte sucessão de comandos do programa estatístico: *Statistics > Multivariate Exploratory Techniques > Principal Componentes & Classification Analysis*.

Após a utilização dos comandos anteriores é necessário submeter todas as variáveis (elementos químicos) para análise, como se pode ver na Figura 3.4

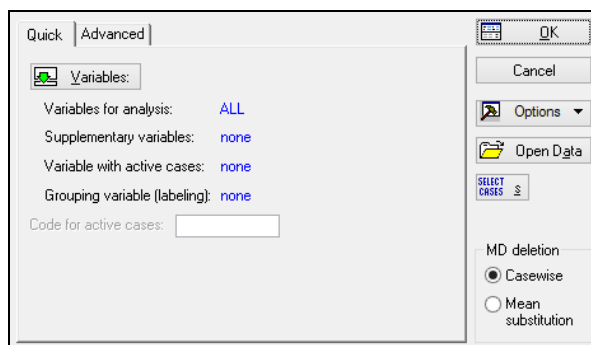


Figura 3.4 – Comando 1 - PCA

Submetidas as variáveis, seguidamente o programa dispõe de 4 diferentes parâmetros (*Quick Variables*, *Cases* e *Descriptives*) cujas opções originarão os *outputs* pretendidos consoante as necessidades de cada utilizador. Com o decorrer da dissertação, mais concretamente no capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos através do procedimento representado na Figura 3.5

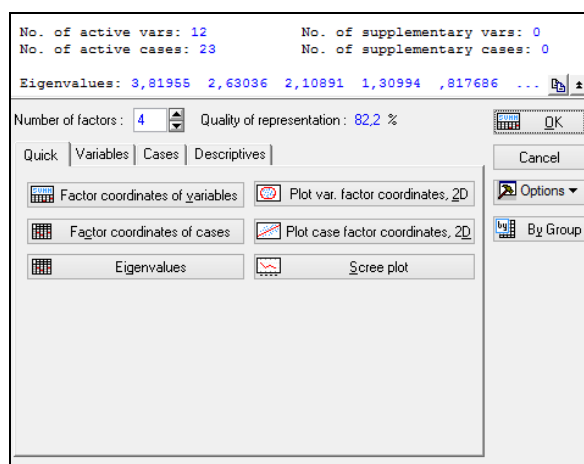


Figura 3.5 – Comando 2 – PCA

3.3.2.2. Análise de Clusters - HCA

Ao contrário do que foi realizado no método de análise anterior, os dados na análise de *clusters* foram standardizados, por relevarem grandes discrepâncias de valores para cada um dos diferentes elementos químicos, como é facilmente constatável pelas tabelas anexadas. Assim,

o *software* oferece pesos iguais a cada uma das variáveis, originando melhores resultados. Para isso, *STATISTICA* possui uma função que possibilita a estandardização dos mesmos. Os comandos para o estudo posterior, têm a seguinte sucessão: *Statistics > Multivariate Exploratory Techniques > Cluster Analysis > Joining (Tree Clustering)*. À semelhança do que acontece no método anterior, todas as variáveis (elementos químicos) foram submetidas, originando então uma nova janela, representada pela Figura 3.6 análise de *clusters* - método 1. São reconhecidas as variáveis, 12 elementos químicos, e os 23 casos, sumos e néctares. E ainda verificada a utilização da distância euclidiana quadrática, como medida de similaridade e a utilização do método de *Ward's*, como algoritmo de aglomeração dos dados. Por fim, o *software* possibilita a escolha de dois diferentes géneros de dendrogramas, o *horizontal hierarchical tree plot* ou o *vertical icicle plot*, como *outputs* possíveis.

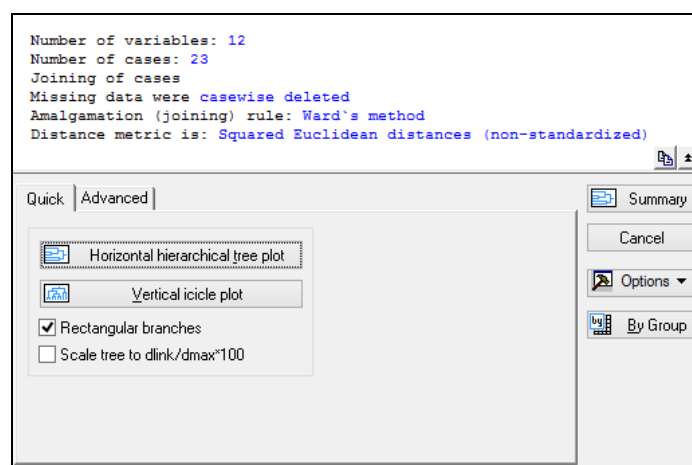


Figura 3.6 – Comando 1 – HCA

3.3.2.3. Análise univariada dos sumos de laranja

Os resultados obtidos pela análise multivariada originaram interesse, pelo que se resolveu explorar mais em concreto as características deste tipo de sumo. As etapas realizadas pela análise univariada ocasionaram 3 passos diferentes que se encontram esquematizados na Figura 3.7.

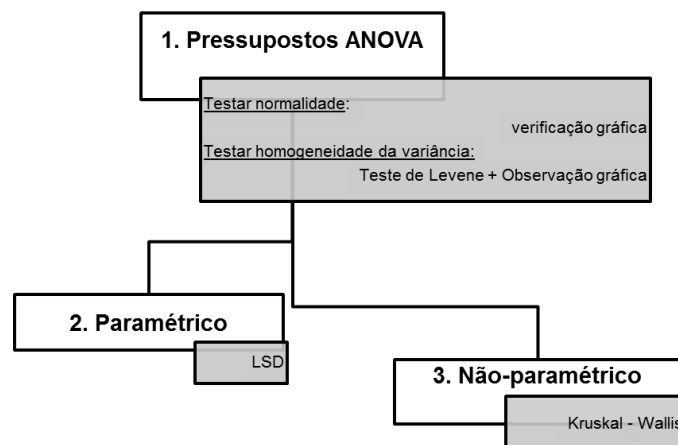


Figura 3.7 – Passos da metodologia utilizada na análise univariada dos sumos de laranja

3.3.3. Cálculos de ingestão tolerável provisória

A realização do inquérito e a análise estatística multivariada sobrepõem-se neste ponto. Os dados recolhidos pelo inquérito possibilitarão entender os hábitos e costumes da população estudantil da FCT-UNL, em particular nas últimas 24h desses alunos. Por outro lado, a análise multivariada agrupará os diferentes sumos e néctares possibilitando criar uma ponte, nestes dois diferentes tipos de dados.

Neste subcapítulo e por indicação do laboratório, irá sempre considerar-se que para as bebidas analisadas e para a água 1L equivale a 1Kg. É de referir ainda, que para os cálculos dos valores exposição, considerou-se para o Arsénio exclusivamente a sua vertente inorgânica, Asi, por constituir um maior perigo para a saúde, resultados expostos na Tabela IV.1, em anexo.

Os valores toleráveis provisórios de ingestão semanal (PTWI) para os três contaminantes em análise são: Asi = 15 µg/kg peso corporal (EFSA, 2009), Cd = 7 µg/kg peso corporal (WHO & FAO, 2003) e Pb 25 µg/kg peso corporal (EFSA, 2010b). Tendo em consideração a existência de bioacumulação destes elementos no organismo, os valores semanais foram transpostos para valores diários ($PTWI_{diário_{Asi}} \approx 2,2$ µg/kg peso corporal, $PTWI_{diário_{Cd}} = 1$ µg/kg peso corporal e $PTWI_{diário_{Pb}} \approx 3,6$ µg/kg peso corporal), podendo assim interligar-se com as questões expostas pelo questionário.

Relativamente às bebidas analisadas foram considerados três diferentes tipos de ingestão. A $ImeD_i$ que calcula as ingestões tendo por base o valor médio - me_i , ($i=2$ ou $i=3$, consoante o método utilizado), fórmula (3.1), e ainda a ingestão máxima diária - $ImxD$, fórmula (3.2) e a ingestão mediana diária - $ImdD_i$, fórmula (3.3).

$$ImeD_i(\mu g / dia) = Porção (g / dia) \times me_i (\mu g / g) \quad (3.1)$$

$$ImxD(\mu g / dia) = Porção (g / dia) \times mx (\mu g / g) \quad (3.2)$$

$$ImdD_i(\mu g / dia) = Porção (g / dia) \times md_i (\mu g / g) \quad (3.3)$$

As fórmulas têm ainda a componente da $Porção (g / dia)$ que diz respeito à quantidade de bebida ou alimento consumida num determinado dia. Por forma a simplificar os casos, posteriormente exibidos, os valores de $Porção (g / dia)$ considerados tiveram por base uma aproximação média de 1 sumo/néctar equivalente a 250mL e consumo médio de água por dia de 750mL. Pela nova roda dos alimentos, sabe-se que 1 porção de arroz cozinhado equivale a 110g, portanto, 2 porções será o dobro, 220g (DGC & DGS, 2014), Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Porções consideradas para os cálculos (g/dia)

	0 Porções	1 Porção	2 Porções
Bebidas analisadas	0	0,25	*
Água	0	0,75	*
Arroz	0	110	220

*Não se considerou

As percentagens de $PTWI_{diário}$ são calculadas pelas expressões (3.4) à (3.6) para cada um dos contaminantes, relativamente às bebidas estudadas, água e arroz.

$$\% PTWI_{diário_{me_i}} = \frac{ImeD_i(\mu g/dia) \times 100}{PTWI_{diário}(\mu g/kg \text{ peso corporal})} \quad (3.4)$$

$$\% PTWI_{diário_{mx}} = \frac{ImxD_i(\mu g/dia) \times 100}{PTWI_{diário}(\mu g/kg \text{ peso corporal})} \quad (3.5)$$

$$\% PTWI_{diário_{md_i}} = \frac{ImdD_i(\mu g/dia) \times 100}{PTWI_{diário}(\mu g/kg \text{ peso corporal})} \quad (3.6)$$

Como tem vindo a ser referido, tanto para a água como para o arroz foram feitos cálculos elementares, tendo por base valores fornecidos pelo INSA. No caso da água corrente utilizou-se um relatório de controlo da qualidade da água em 2013, relativamente ao concelho de Almada, disponibilizado pela Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos na sua página da *internet* (ERSAR, 2013). Neste documento optou-se pela utilização dos valores máximos observados, fazendo assim os cálculos por excesso, Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Controlo da qualidade da água no concelho de Almada, 2013 (ERSAR, 2013)

Parâmetros (unidade)	Resultados obtidos – Valor máximo
Arsénio ($\mu g/L$ As)	< LOQ
Cádmio ($\mu g/L$ Cd)	< LOQ
Chumbo ($\mu g/L$ Pb)	6,7

No caso da água engarrafada, de acordo com o INSA, considera-se que o nível de contaminação existente é sempre inferior aos seus limites de quantificação, não sendo assim relevante para o estudo, pelo que não se irá considerar. Finalmente, em relação ao arroz, foram disponibilizados pelo DAN do INSA dados de arroz agulha e carolino, onde novamente se voltou a decidir pelos resultados com valores mais elevados – arroz carolino, Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Dados de Asi, Cd e Pb de arroz agulha/carolino, fornecidos pelo INSA

	Arroz Agulha	Arroz Carolino
($\mu g/Kg$)		
Asi	90,3 \pm 27,23	113 \pm 13,23
Cd	< LOQ	< LOQ
Pb	< LOQ	< LOQ

Tendo por base o questionário final desenvolvido, seriam possíveis de analisar 72 perfis diferentes. Dada a pouca expressão percentual de algumas respostas, eliminou-se algumas hipóteses que não se relevavam expressivas, Tabela 3.7. Os casos referentes à água engarrafada foram também eliminados, dado o motivo apresentado anteriormente.

Tabela 3.7 – Hipóteses totais de análise conseguidas pela realização do questionário final

Hipóteses Totais (Últimas 24h)	Bebidas analisadas	Não consumiu
		Sumo
		Néctar
	Água	Não consumiu
		Corrente/torneira
		Engarrafada (Sem gás)
		Engarrafada gaseificada
	Arroz	Não consumiu
		1 Porção – Arroz branco
		2 Porções – Arroz branco
		1 Porção – Arroz integral
		2 Porções – Arroz integral
		1 Porção – Arroz branco e 1 Porção – Arroz integral

São assim de considerar os 9 diferentes casos obtidos e apresentados na Tabela 3.8. A quantidade de alunos que responderam ao questionário para estes 9 casos em particular, encontram-se anexados na Tabela IV.2.

Tabela 3.8 – Casos em estudo por interligação de análise multivariada e estudo exploratório

Perfil nº	Bebidas analisadas	Água	Arroz
1	Não consumiu	Corrente/torneira	Não consumiu
2			1 Porção – Arroz branco
3			2 Porções – Arroz branco
4	Sumo		Não consumiu
5			1 Porção – Arroz branco
6			2 Porções – Arroz branco
7	Néctar		Não consumiu
8			1 Porção – Arroz branco
9			2 Porções – Arroz branco

Esclarecendo os casos expostos na tabela anterior. Por exemplo, no perfil 1, o consumidor ingeriu, num dia, somente água da corrente/torneira (750mL = 0,75g), das espécies em estudo, contrariamente aos consumidores do caso 6 que nas últimas 24 horas consumiram 1 porção de sumo (250mL = 0,25g), 1 porção de água corrente/torneira (750mL = 0,75g) e ainda 2 porções de arroz branco (220g)

Formados os casos e estabelecidas as fórmulas de cálculo para cada elemento, conclui-se a análise com a determinação das percentagens de $PTWI_{diário}^{total}$ que é representado na expressão (3.7) a soma dos $PTWI_{diário}$ de cada um dos três tipos de alimentos pronunciados, para cada contaminante.

$$\%PTWI_{diário}^{total} = \%PTWI_{diário}^{bebida\ analisada} + \%PTWI_{diário}^{água} + \%PTWI_{diário}^{arroz} \quad (3.7)$$

4. Resultados e discussão

4.1. Estudo exploratório

Como exposto no capítulo anterior, o estudo exploratório foi constituído por duas fases distintas, sendo a primeira composta por um pré-teste do inquérito e a segunda pelo inquérito propriamente dito. Uma vez que o objectivo da presente dissertação foi avaliar o risco de exposição da população estudantil da FCT-UNL (alvo do estudo), a um conjunto de contaminantes associados aos hábitos alimentares dos mesmos relativamente a sumos, água e arroz, a amostra utilizada para o estudo preliminar foi igualmente aplicada na faculdade. Os resultados obtidos, quer no estudo preliminar, como do inquérito final, encontram seguidamente explanados.

4.1.1. Estudo preliminar

O questionário dirigido aos alunos na fase do pré-teste encontra-se no Anexo I, Figura I.1. Este anexo é composto por uma breve nota introdutória, onde se contextualiza o tema e se explica o objectivo do inquérito. Este primeiro questionário é ainda composto por dez diferentes tipos de perguntas, as três primeiras dizem respeito a características pessoais do inquirido, como é o caso do sexo, idade e peso; as sete restantes perguntas abordam os hábitos de consumo de cada indivíduo, quatro questões referentes ao consumo de sumos e néctares, duas alusivas ao consumo de água e por fim uma pergunta sobre o consumo de arroz.

Esta primeira etapa contou com a participação da turma da unidade curricular de Gestão da Qualidade do ano lectivo de 2014/2015, em que o pré-teste foi enviado para um total de 163 alunos tendo-se obtido 42 respostas, o que perfaz uma taxa de respostas de 25,77%.

Os resultados e gráficos obtidos estão igualmente expostos no Anexo I. Na primeira questão constatou-se que das 42 pessoas que responderam ao pré-teste, metade eram do sexo masculino e metade do sexo feminino (Figura I.2). As idades estão compreendidas entre os 19 e os 25 anos, encontrando-se a maior percentagem dos alunos (40%) com 20 anos de idade, Figura I.3. Em relação ao peso estabeleceram-se 5 faixas de peso diferentes, onde com 26% de respostas se encontram alunos que compreendem entre 50 a 60 kg, e a maior fatia com 40% alunos que detêm pesos entre 60 a 70 kg (inclusive), Figura I.4.

Atendendo à relevância da quarta pergunta, que se prende com um dos objectivos do presente documento, hábitos de consumo de sumos e néctares, os resultados obtidos podem ser observados na Figura 4.1. As escolhas apresentadas pelo questionário dizem respeito aos sabores de sumos e néctares analisados pelo INSA. Para os alunos que consumiram algum tipo de refrigerante que não os expostos, foi oferecida a opção “outros”, que embora seja uma pergunta aberta, permite ao inquirido responder sempre à questão.

A maior parte dos alunos inquiridos (75%) afirma não ter consumido qualquer tipo de sumo ou néctar nas últimas 24h. Em seguida, com 9% das respostas está a opção “outros”, o que

significa que os alunos consumiram um sabor e/ou tipo de refrigerante não apresentado nas opções. Com 7% deparam-se os sumos de laranja.

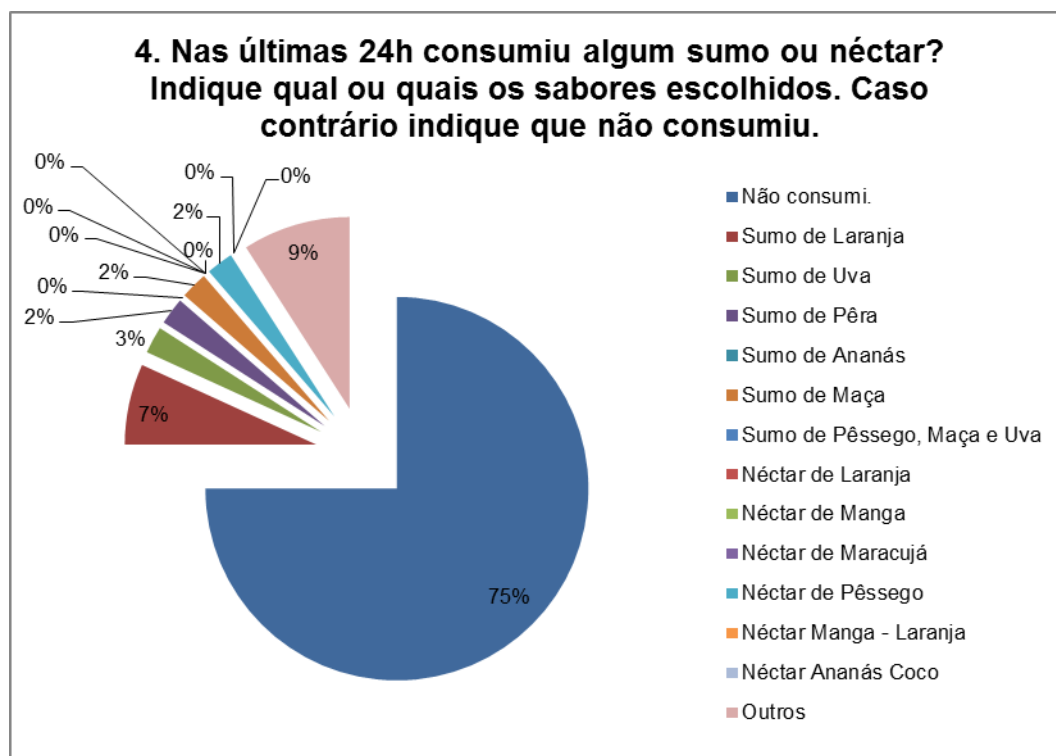


Figura 4.1 – Hábitos de consumo de sumo/néctares, pré-teste

De forma a não induzir o investigado a qualquer marca, a questão 5 do teste preliminar foi realizada de forma aberta. Neste caso teve de existir uma especial atenção e cuidado redobrado na análise das respostas. A figura que representa os resultados obtidos encontra-se novamente no anexo respectivo do presente capítulo, Figura I.5. Tanto o Ice-Tea da Lipton, como o Compal, apresentam percentagens de respostas iguais a 5%, sendo as marcas mais referidas pelos alunos. A maior parte dos alunos não respondeu a esta questão.

Apresentando uma maior diversidade de respostas, encontra-se a pergunta 6, que revela as preferências de consumo consoante o “tipo” de refrigerante. Os sumos ditos “normais” correspondem em maior escala às preferências dos inquiridos (39%). Com percentagens próximas estão os sumos “light” (26%) e os néctares (22%). Com apenas 11% encontram-se os sumos gaseificados. Somente um aluno não respondeu à questão, provavelmente por não possuir qualquer preferência de consumo, o que equivale a uma percentagem de 2%, Figura I.6.

Finalizando as questões relativas aos consumos de sumos e/ou néctares é efectuada uma abordagem da preferência de consumo tendo em conta a estação do ano. A grande parte dos alunos declara o verão como estação de eleição para um maior consumo de refrigerantes (74%), Figura I.7.

Na oitava questão, os alunos são interrogados sobre o consumo de água nas suas últimas 24 horas. A maior parte dos inquiridos diz ter consumido água engarrafada, sem gás, em oposição aos 41% que afirmam ter ingerido água da torneira, dita corrente, Figura I.8. Ainda em relação ao consumo de água, pela Figura I.9, as maiores percentagens de consumo de água dizem respeito a 19 alunos que correspondem a 23% dos que consomem entre 0,5L – 1L, na estação

fria, enquanto que 21 alunos (26% das respostas) ingerem mais de 1,5L de água por dia, na estação quente.

Por último, realizou-se uma questão acerca do consumo de arroz. Como referido anteriormente, este é um dos alimentos com maior teor de arsénio consumido pela população mundial. Metade dos alunos responde que não consumiu nenhum género de arroz, quer ao almoço quer ao jantar, ao invés dos 33% que declara ter consumido arroz branco em pelo menos uma das refeições e 17% em ambas, Figura I.10.

4.1.2. Questionário final

Efectuado o teste preliminar, descobriram-se algumas imperfeições na construção do inquérito, sendo portanto submetido a algumas alterações. Em relação à questão 6, foram acrescentados dois tópicos possíveis de resposta, “*não tenho qualquer preferência*” e “*outros*”, podendo neste ultimo adicionar livremente o tipo de refrigerante da sua preferência. Ainda nesta questão, eliminou-se a opção “*light*”, por forma a não persuadir o inquirido. A pergunta 7 conta com mais uma opção, “*consumo idêntico, independente da estação do ano*”, a pergunta 8 seguindo o mesmo raciocínio acrescenta “*não consum*” às escolhas. As três perguntas referidas em conjunto com a pergunta 4 passaram ainda a admitir somente uma resposta. Finalizando, a pergunta 9 subdividiu-se nas perguntas 9 e 10 do respectivo questionário final, devido à análise das respostas do pré-teste que revelaram ambiguidade na questão.

O novo inquérito encontra-se na Figura I.11, em anexo. A recolha de dados esteve disponível para aceitação de respostas desde o início de Março de 2015, quando a taxa de respostas passou a ser nula o inquérito foi fechado o que coincidiu com o dia 20 de Abril do mesmo ano. Foram reunidas 580 respostas no total. Destas respostas, nem todas eram fiáveis originando assim a necessidade de criação de pressupostos para o tratamento de *outliers*. Apresentam-se então as duas regras concebidas que visam a identificação e posterior eliminação de *outliers*:

- 1) Obrigatoriedade de resposta em todas as questões;

Foram somente contabilizados inquéritos cujos inquiridos tenham respondido integralmente. Esta medida evita a má contagem de questionários realizados e a eliminação de possíveis erros de análise. A homogeneização das respostas facilita a análise dos dados.

- 2) Inquiridos com idades superiores a 50 anos;

Tendo em atenção que o público-alvo é a população estudantil da FCT-UNL, e mesmo tendo ponderado alunos de doutoramentos e pós-graduações, sabe-se que a maior parte dos alunos tem idades compreendidas entre os 18 e os 30 anos. Assim, de maneira a uniformizar a amostra, optou-se por eliminar inquiridos com idades superior a 50 anos.

Deste modo, após o cuidado tratamento de *outliers*, o questionário final contou com 532 respostas.

À semelhança dos resultados ocorridos no teste preliminar, o género de alunos inquiridos encontra-se novamente equilibrado. Com 51% pessoas do sexo masculino e 49% do sexo feminino, Figura 4.2.

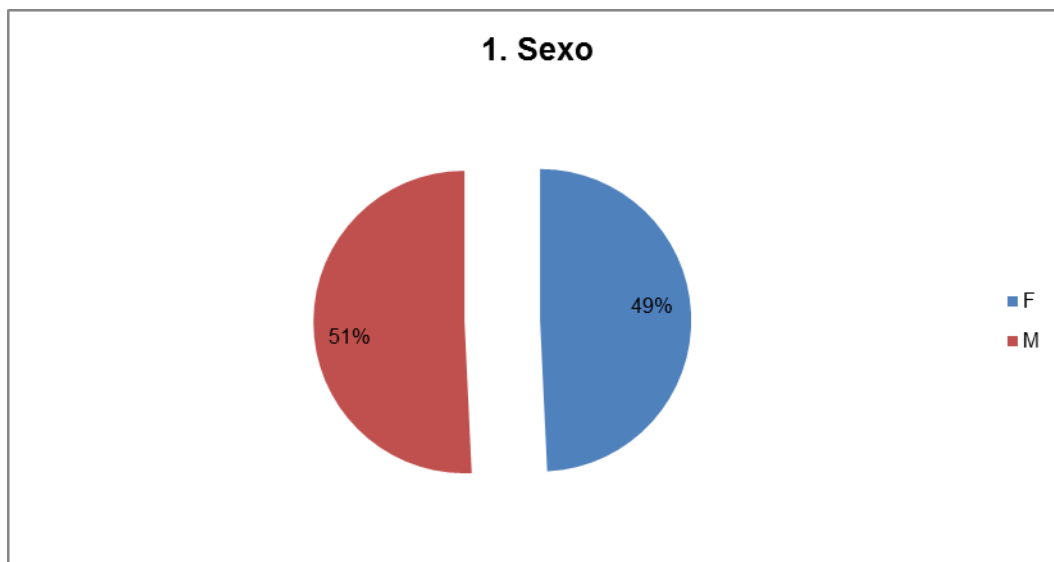


Figura 4.2 - Género dos alunos inquiridos no questionário final

A idade dos alunos investigados apresentou maior diversidade do que a apresentada no pré-teste. Esta ocorrência é explicada pelo aumento do número de inquiridos. Considerando a população estudantil da FCT-UNL o universo e a turma de gestão da qualidade uma amostra, para realização do pré-teste. Esta disciplina está maioritariamente associada aos primeiros anos do percurso curricular dos alunos.

Assim, com 17% encontram-se os alunos com idades compreendidas entre os 25 e os 30 anos (inclusive), em segundo lugar inquiridos com idade igual a 22 anos (16%) e a fechar o pódio com 15%, alunos com 23 anos. As restantes percentagens encontram-se expressas pela Figura 4.3.

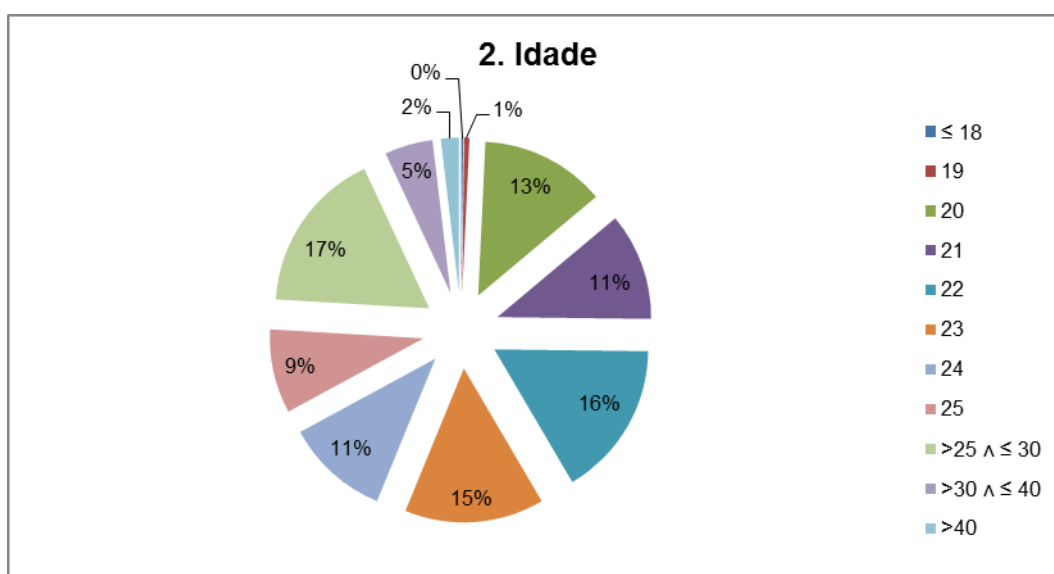


Figura 4.3 - Idade dos alunos inquiridos no questionário final

Resultados novamente similares foram encontrados para a pergunta 3. Com o peso compreendido entre os 60 e os 70 Kg, encontram-se 30% dos indivíduos, ao invés dos 40% exibidos pelo estudo preliminar. Apesar de se registar um ligeiro aumento, as pessoas com menor percentagem continuam a ser aquelas que possuem menos de 50Kg (9%), Figura 4.4.

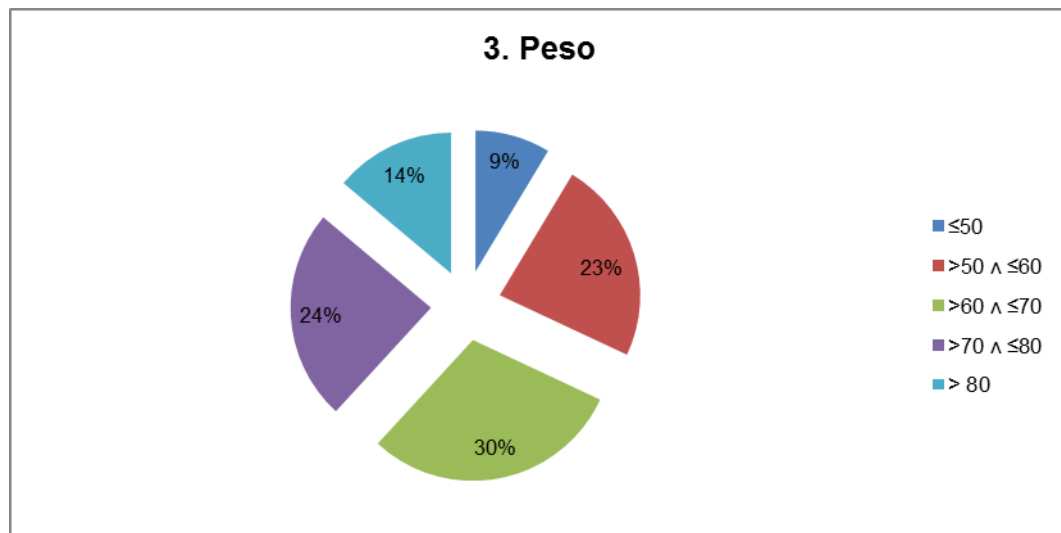


Figura 4.4 – Peso dos alunos inquiridos no questionário final (Kg)

Com uma queda de 22%, a escolha do item “*não consumi*” continua a ser a opção mais mencionada quando se questiona os alunos sobre o consumo de sumos e/ou néctares nas suas últimas 24h,

Figura 4.5.

Os sumos de laranja apresentam um crescimento de 9%, constituindo agora 16% do total de respostas que dizem respeito a 83 pessoas. No terceiro posto, o valor percentual da opção “*outros*” manteve exactamente a mesma percentagem, com 9%, perdendo o segundo lugar para os já referidos sumos de laranja.

Tanto a limonada como os sabores tuti-fruti/multifrutas e de frutos vermelhos foram alguns dos evidenciados neste ponto. De salientar ainda a subida percentual de quase todos os refrigerantes, com especial destaque nos néctares para o néctar de pêssago com 5% das respostas.

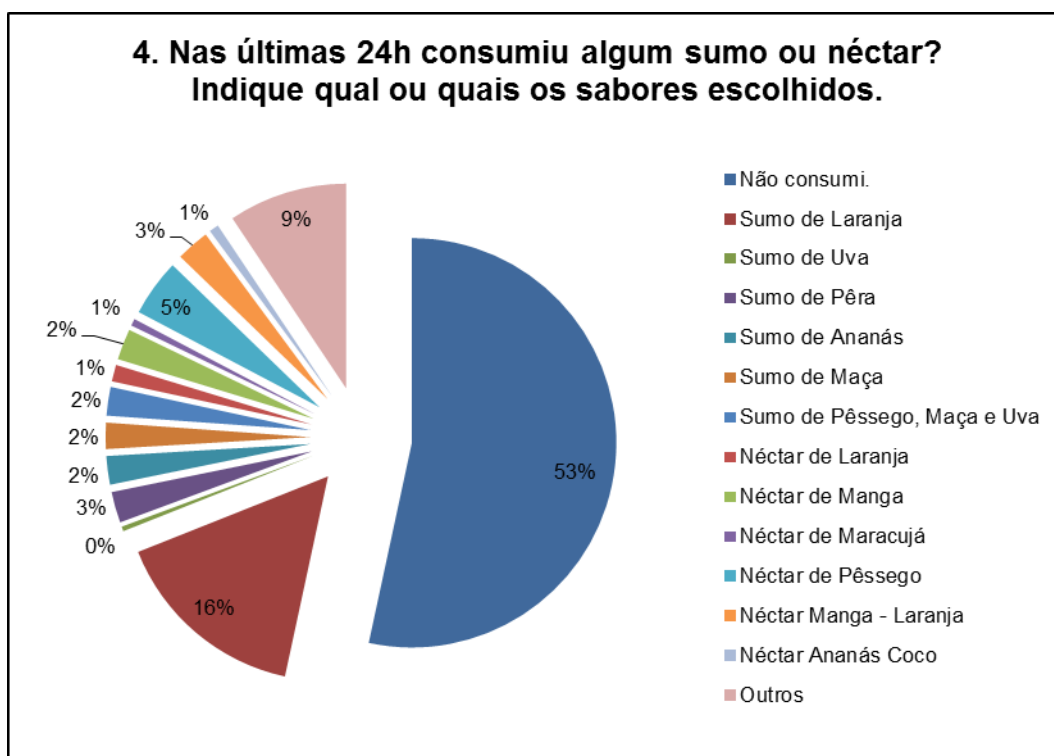


Figura 4.5 – Hábitos de consumo de sumo/néctares, questionário final

Na Figura 4.6 as marcas dos sumos consumidos pelos alunos passou para a liderança da Compal, com 16% das respostas. Com igual proporção nos resultados encontram-se os sumos caseiros/naturais e os refrigerantes de marca branca (9%). Mais de metade dos inquiridos optou por não responder, acontecimento explicado pelo não consumo de refrigerantes nas últimas 24 horas.

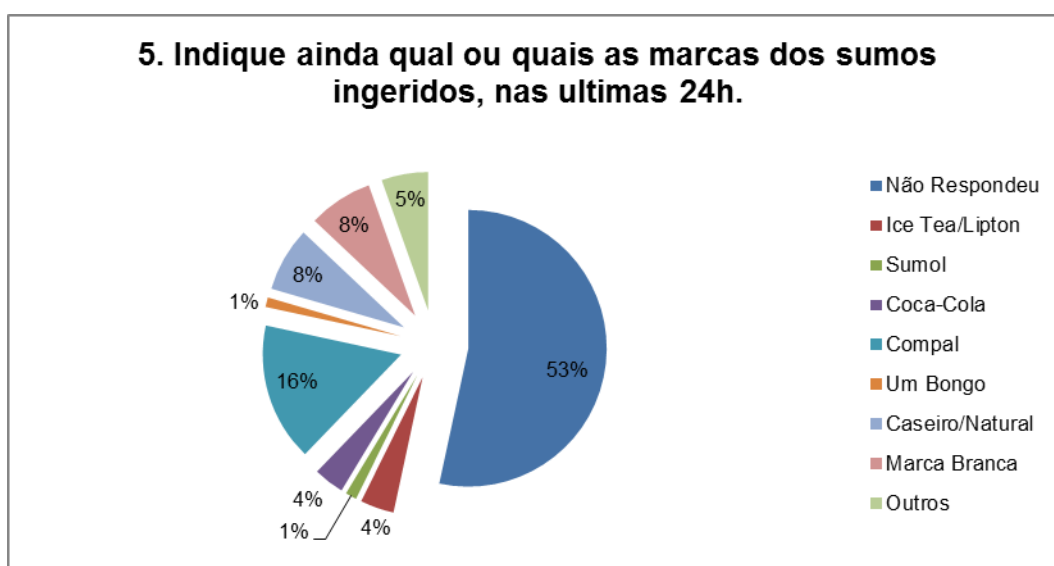


Figura 4.6 – Marcas de sumos ingeridas pelos alunos inquiridos no questionário final (ultimas 24h)

A questão 6, que apresenta diferenças na sua constituição, já referidas anteriormente, representa os resultados obtidos na Figura 4.7. Mais de um terço dos consumidores afirmam

preferir néctares enquanto que 32% elege os sumos propriamente ditos, “normal”. 13% dos inquiridos afirmam não ter qualquer preferência de consumo.

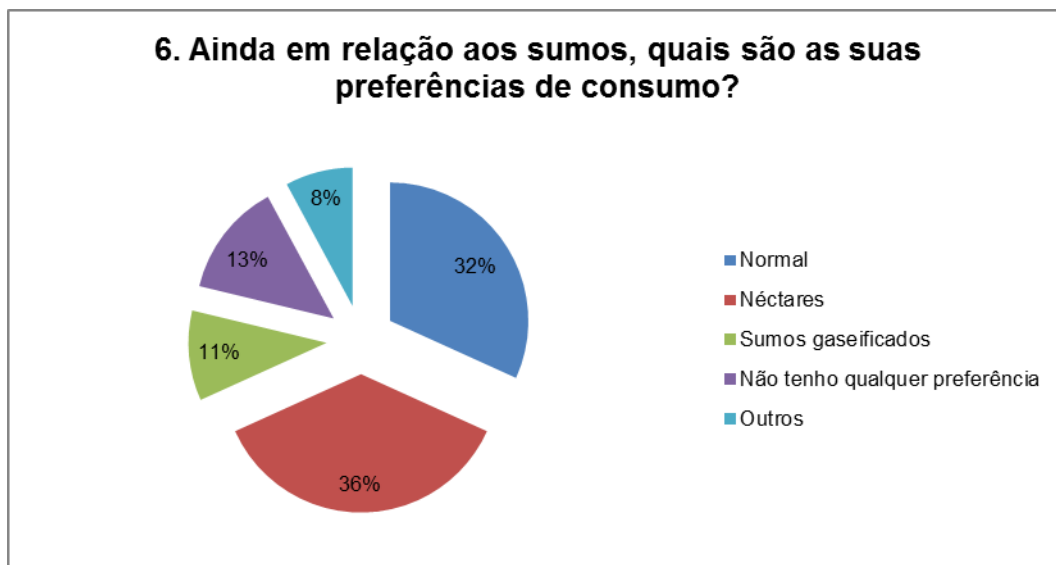


Figura 4.7 – Preferências de consumo dos alunos inquiridos no questionário final

Pela pergunta 7, os alunos afirmam ingerir maiores quantidades de sumo no verão (52%). Dos questionados, 240 respondem que o consumo é idêntico, independentemente da estação do ano, perfazendo uma percentagem de 45%. O outono não angariou qualquer resposta, Figura 4.8.

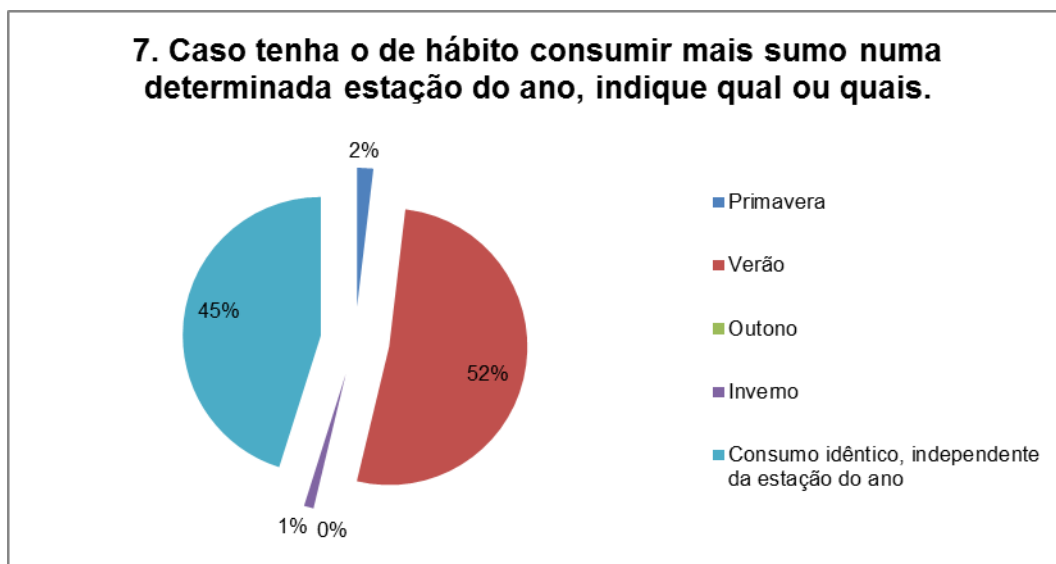


Figura 4.8 – Hábitos de consumo de sumos conforme a estação do ano dos alunos inquiridos no questionário final

Ao contrário dos resultados obtidos no estudo preliminar, a água corrente ganha adeptos em relação à água engarrafada (sem gás), passando para a frente com 58% das respostas. Apenas 2 alunos declaram ter ingerido água engarrafada (gaseificada) dando uma percentagem muito próxima de 0, Figura 4.9.

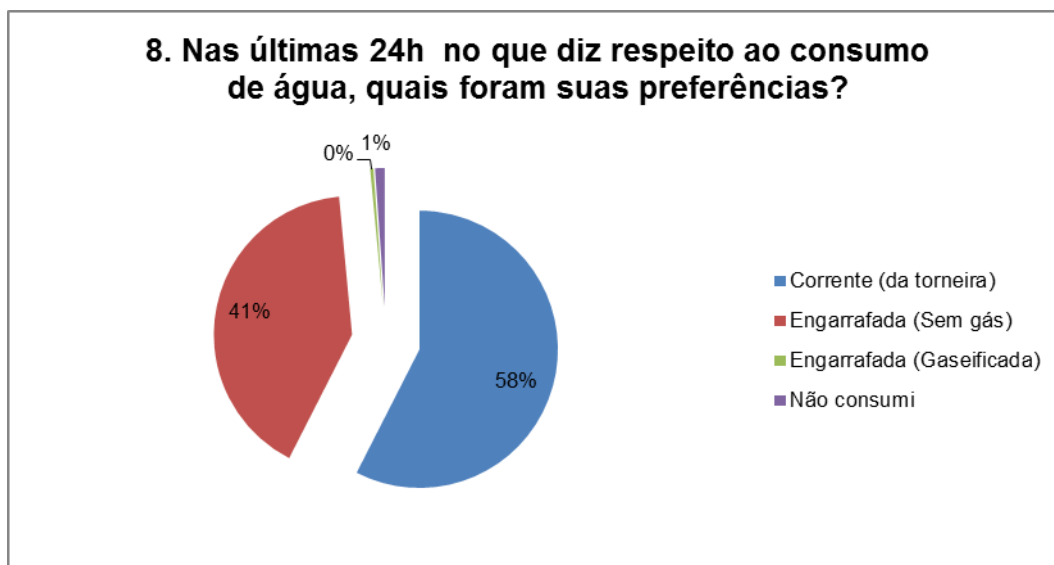


Figura 4.9 – Consumo de água dos alunos inquiridos no questionário final (últimas 24h)

Expresso no início do presente subcapítulo, expôs-se a necessidade da concepção de duas perguntas para os dois tipos de estações definidos, estação fria – Figura 4.10 e estação quente – Figura 4.11, terminando assim as perguntas referentes ao consumo de água.

Como seria de prever, existe um maior consumo de água na estação quente do que na estação fria e as respostas comprovam isso mesmo. Na estação fria 47% dos alunos diz consumir quantidades de água compreendidas entre 0,5L – 1 L, enquanto que na estação quente somente 24% dos consumidores tem essa opção como escolha.



Figura 4.10 - Quantidades diárias do consumo de água, na estação fria, dos alunos inquiridos no questionário final

As maiores percentagens de água consumida na estação quente estão assim compreendidas entre os valores diários de 1L – 1,5L. Um terço dos inquiridos assegura ainda que consome mais que 1,5L diariamente, na mesma estação.

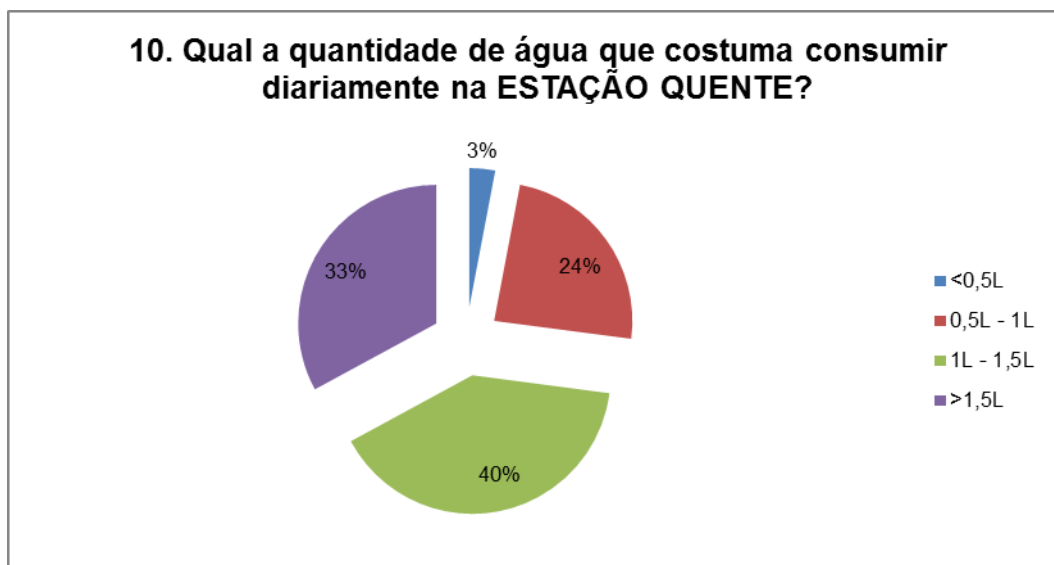


Figura 4.11 – Quantidades diárias do consumo de água, na estação fria, dos alunos inquiridos no questionário final

Finalmente, terminando com a análise dos resultados obtidos pelo questionário, permanece a pergunta alusiva ao consumo de arroz. Comparativamente ao estudo preliminar, existiu uma descida de 10% para a opção “*não consumi*”. De notar, que arroz branco continua a estar nas preferências dos consumidores, com um aumento na ordem dos 13% para o consumo em apenas uma refeição e uma ligeira diminuição a nível percentual, no consumo em duas refeições, Figura 4.12.

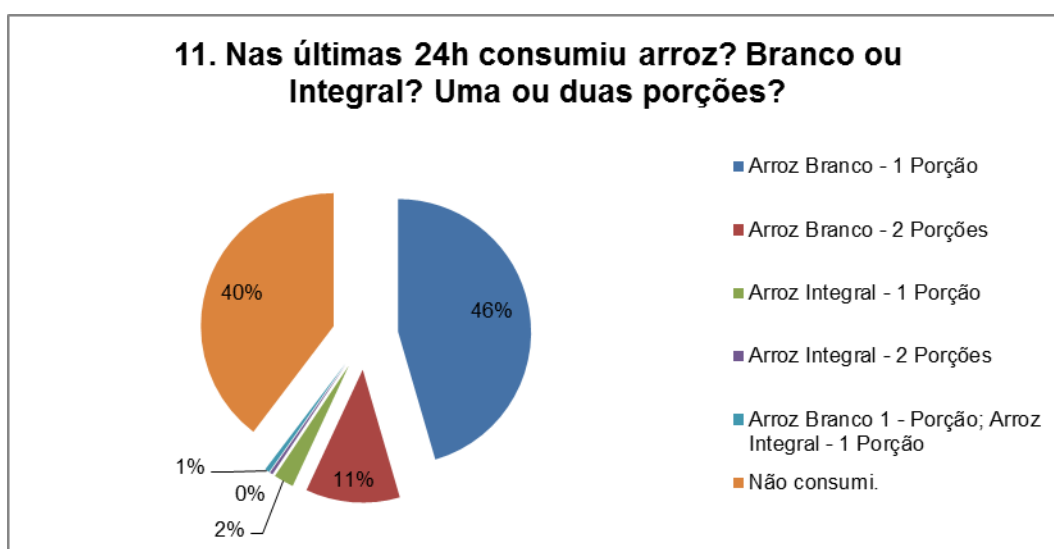


Figura 4.12 - Consumos de arroz dos alunos inquiridos no questionário final (ultimas 24h)

4.2. Análise estatística

4.2.1. Estatística descritiva

Na primeira fase da análise estatística, optou-se pela apresentação de tabelas comparativas, diferenciando-se sumos e néctares e apresentando-se média, desvio padrão e alcance para cada um dos doze elementos químicos – estatística descritiva.

Conforme apresentado no capítulo anterior, os dados foram obtidos através de duas técnicas distintas originando unidades diferentes. Existindo uma enorme diferenciação de unidades para cada um dos elementos químicos, são apresentados em diferentes ordens de grandeza. Cobre, arsénio, cádmio, chumbo, manganês ferro e zinco em $\mu\text{g/L}$, enquanto, o magnésio, o cálcio, o fósforo, o sódio e o potássio são expressos em mg/L . Nas tabelas apresentadas esta distinção é sempre feita, quer pela sinalização quer por sombreado.

No II. Anexo, são apresentados os dados obtidos, pelas Tabela II.2 e Tabela II.3 (sem método). Podem ainda ser consultados na Tabela II.4, Tabela II.5 e Tabela II.6 os dados completos que originaram as tabelas resumo do presente capítulo.

No primeiro método, com o auxílio da Tabela 4.1 observa-se uma clara diferença em alguns elementos químicos. Por exemplo, nos sumos, o ferro apresenta um valor médio de $1482 \mu\text{g/L}$ cerca de três vezes mais que o valor médio dos néctares de $491 \mu\text{g/L}$. Esta ocorrência é ainda observada para o potássio, com uma média de 1364mg/L nos sumos e cerca de metade, 691mg/L , nos néctares.

Tabela 4.1 - Análise comparativa de Sumos/Néctares – Método 1 ($\mu\text{g/L}$ e (*) mg/L)

	Sumos		Néctares	
	Média \pm Desvio Padrão	Alcance	Média \pm Desvio Padrão	Alcance
Cu	280 ± 173	[19,5 – 592]	$219 \pm 85,0$	[138 - 412]
As	$1,03 \pm 1,39$	[0,000 - 3,46]	$2,23 \pm 2,10$	[0,000 - 5,88]
Cd	$0,000 \pm 0,000$	[0,000 - 0,000]	$0,319 \pm 1,01$	[0,000 - 3,19]
Pb	$0,999 \pm 3,60$	[0,000 - 13,0]	$0,000 \pm 0,000$	[0,000 - 0,000]
Mn	1412 ± 3869	[146 – 14271]	1123 ± 2890	[117 - 9343]
Fe	1482 ± 2337	[203 – 8977]	491 ± 175	[308 - 806]
Zn	355 ± 272	[31,7 – 996]	286 ± 148	[121 - 502]
Mg (*)	$73,6 \pm 26,2$	[31,3 – 125]	$42,3 \pm 14,2$	[27,0 - 74,7]
Ca (*)	$96,5 \pm 42,4$	[35,2 – 210]	$47,1 \pm 28,1$	[9,65 - 83,3]
P (*)	$116 \pm 38,3$	[58,4 – 171]	$60,8 \pm 22,6$	[34,4 - 96,8]
Na (*)	$24,5 \pm 18,1$	[9,43 - 75,2]	$22,6 \pm 12,4$	[4,00 - 42,0]
K (*)	1364 ± 371	[669 – 1864]	691 ± 178	[463 - 986]

Nota: resultados apresentados sob a forma de média \pm desvio padrão, obtido por 3 réplicas.

É importante salientar o facto do ferro, chumbo e manganês apresentarem coeficientes de variação superiores a 100%, uma vez que o desvio padrão é superior à média. No caso do manganês, este aspecto é observado quer em sumos quer em néctares, com percentagens de CV iguais a 274% e 257%, respectivamente. Tal acontecimento é explicado pela elevada variação dos dados, como é constatado pela coluna do alcance da mesma tabela, que expõe

os valores máximos e mínimos exibidos na Tabela II.4 do II. Anexo, para os diferentes sumos/néctares.

O cádmio, no caso dos sumos, e o chumbo, no caso dos néctares, apresentam ainda uma particularidade pois são iguais a zero nas três características apresentadas. Este fenómeno é explicado pela utilização do método 1, explicitado no capítulo 3. Mais uma vez, tal acontecimento pode ser visualizado pela tabela em anexo, anteriormente referida.

Reconhecendo, mais uma vez sumos e néctares em separado, para uma melhor comparação dos valores, é exibida na Tabela 4.2 os valores obtidos pelo segundo método (=LOQ).

Tabela 4.2 - Análise comparativa de Sumos/Néctares – Método 2 ($\mu\text{g/L}$ e (*) mg/L)

	Sumos		Néctares	
	Média \pm Desvio Padrão	Alcance	Média \pm Desvio Padrão	Alcance
Cu	280 \pm 173	[19,5 - 592]	219 \pm 85,0	[138 - 412]
As	2,26 \pm 0,465	[2,00 - 3,46]	3,03 \pm 1,23	[2,00 - 5,88]
Cd	2,00 \pm 0,000	[2,00 - 2,00]	2,12 \pm 0,375	[2,00 - 3,19]
Pb	4,69 \pm 2,49	[4,00 - 13,0]	4,00 \pm 0,000	[4,00 - 4,00]
Mn	1412 \pm 3869	[146 - 14271]	1123 \pm 2890	[117 - 9343]
Fe	1482 \pm 2337	[203 - 8977]	491 \pm 175	[308 - 806]
Zn	355 \pm 272	[31,7 - 996]	286 \pm 148	[121 - 502]
Mg (*)	73,6 \pm 26,2	[31,3 - 125]	42,3 \pm 14,2	[27,0 - 74,7]
Ca (*)	96,5 \pm 42,4	[35,2 - 210]	47,1 \pm 28,1	[9,65 - 83,3]
P (*)	116 \pm 38,3	[58,4 - 171]	60,8 \pm 22,6	[34,4 - 96,8]
Na (*)	24,5 \pm 18,1	[9,43 - 75,2]	22,6 \pm 12,4	[4,00 - 42,0]
K (*)	1364 \pm 371	[669 - 1864]	691 \pm 178	[463 - 986]

Nota: resultados apresentados sob a forma de média \pm desvio padrão, obtido por 3 réplicas.

Os valores são, mais uma vez, bastante semelhantes para a maioria dos elementos químicos. São novamente os casos do potássio e do ferro os que mais diferenças apresentam, tendo em conta os dois diferentes tipos de bebida.

Por outro lado, o coeficiente de variação do chumbo caiu mais de 300%, pelo método 1 o CV era cerca de 360%, enquanto que no método 2 o CV é somente de 53%.

Finalmente, para o terceiro e último método, observa-se o resumo exposto na Tabela 4.3 onde o coeficiente e variação do chumbo apresenta novamente alterações, desta vez o CV é de 107%.

Por outro lado e repetidamente, para o cádmio e para o chumbo, respectivamente em sumos e em néctares, o desvio padrão permanece inalterado e igual a zero, uma vez que não existe variação dos valores, pois são todos iguais ao LOQ – método 2, ou iguais a metade do LOQ – método 3.

É ainda de referir que ao longo dos três métodos todos os valores permaneceram iguais, à excepção, do arsénio, do cádmio e do chumbo. Estes elementos estão presentes nas bebidas em menor quantidade e consequentemente os valores são mais baixos e mais próximos dos limites de quantificação, sendo portanto mais fácil e directamente influenciados pelo método utilizado.

Tabela 4.3 - Análise comparativa de Sumos/Néctares – Método 3 (µg/L e (*) mg/L)

	Sumos		Néctares	
	Média ± Desvio Padrão	Alcance	Média ± Desvio Padrão	Alcance
Cu	280 ± 173	[19,5 - 592]	219 ± 85,0	[138 - 412]
As	1,64 ± 0,905	[1,00 - 3,46]	2,63 ± 1,64	[1,00 - 5,88]
Cd	1,00 ± 0,000	[1,00 - 1,00]	1,22 ± 0,691	[1,00 - 3,19]
Pb	2,85 ± 3,05	[2,00 - 13,0]	2,00 ± 0,000	[2,00 - 2,00]
Mn	1412 ± 3869	[146 - 14271]	1123 ± 2890	[117 - 9343]
Fe	1482 ± 2337	[203 - 8977]	491 ± 175	[308 - 806]
Zn	355 ± 272	[31,7 - 996]	286 ± 148	[121 - 502]
Mg (*)	73,6 ± 26,2	[31,3 - 125]	42,3 ± 14,2	[27,0 - 74,7]
Ca (*)	96,5 ± 42,4	[35,2 - 210]	47,1 ± 28,1	[9,65 - 83,3]
P (*)	116 ± 38,3	[58,4 - 171]	60,8 ± 22,6	[34,4 - 96,8]
Na (*)	24,5 ± 18,1	[9,43 - 75,2]	22,6 ± 12,4	[4,00 - 42,0]
K (*)	1364 ± 371	[669 - 1864]	691 ± 178	[463 - 986]

Nota: resultados apresentados sob a forma de média ± desvio padrão, obtido por 3 réplicas.

4.2.1. Análise multivariada

A estatística multivariada dos sumos foi dividida em duas partes, como referido no capítulo da metodologia. Primeiramente, iniciou-se a análise de componentes principais e fechou-se o estudo com a análise de *clusters*. Cada uma destas técnicas foi realizada em triplicado, uma vez que se conta sempre com a execução dos três métodos já descritos, no capítulo 3. A apresentação das contribuições, *eigenvalues* e variâncias são expostas para todos os métodos pelas próximas tabelas, no decorrer da dissertação. Por outro lado, de forma a não enfadar o leitor com demasiada informação gráfica, optou-se exclusivamente pela exibição em corpo principal de um método – método 1. Gráficos de projecção de casos e variáveis no plano, e ainda os dendrogramas encontram-se anexados, II. Anexo. Os casos no plano pelas Figura II.1 à Figura II.6 para o método 2, e ainda da Figura II.7 à Figura II.12 para o método 3. Igualmente, para as representações das variáveis no plano, o método 2 é representado da Figura II.13 à Figura II.18 e o método 3 da Figura II.19 à Figura II.24.

4.2.1.1. Análise de componentes principais - PCA

Com o intuito de simplificar a interpretação dos valores, sintetizou-se os dados e originou-se as seguintes três tabelas. Em cada um dos casos apresentam-se unicamente os valores mais relevantes e essenciais para análise. A escolha da utilização de quatro componentes principais é fundamentada pelo critério da raiz latente, explicitado nos fundamentos teóricos do presente documento.

Para o primeiro método, a Tabela 4.4 expõe as contribuições de cada elemento químico para as quatro componentes. É possível agrupar os elementos químicos e apresenta-los sobre a forma de PC, existindo uma redução dos dados.

Tabela 4.4 - Contribuições das variáveis dos quatro componentes principais com respectivos *eigenvalues* e variâncias – Método 1

	PC1	PC2	PC3	PC4
Cu			0,673	
As				-0,423
Cd			0,380	
Pb		0,863		
Mn				0,613
Fe		0,827		
Zn			0,747	
Mg	0,954			
Ca	0,833			
P	0,692			
Na				-0,568
K	0,723			
<i>Eigenvalues</i>	3,820	2,630	2,109	1,310
% Variância explicada	31,83%	21,92%	17,57%	10,92%
% Variância explicada acumulada	31,83%	53,75%	71,32%	82,24%

O PC1 perfaz uma variância explicada de 31,83% e os elementos constituintes são o magnésio, o cálcio, o fósforo e o potássio. Estes são os componentes que apresentam mais peso e portanto permitem uma maior explicação e interpretação do modelo. Com 21,92% da variância explicada considera-se o PC2, composto por apenas dois elementos químicos, o chumbo com contribuição igual 0,863 e o ferro com 0,827.

O PC3 é formado pelo cobre, cádmio e zinco e explica uma variância igual a 17,57%. Finalmente, por ter o último valor de *eigenvalue* superior a 1 unidade, com 1,310, encontra-se o PC4 integrando elementos como o arsênio, o manganês e o sódio. O modelo em estudo é explicado em 82,24% pelas componentes principais apresentadas na Tabela 4.4.

A Tabela 4.5 evidencia diferenças na construção das componentes principais. Ao contrário do que acontece nos métodos 1 e 3, como será exposto mais adiante no texto, o manganês alterou de posição do PC4 para o PC3, mantendo-se todos os outros elementos nos mesmos componentes.

Os principais componentes têm então os seguintes elementos: PC1 (Mg, Ca, P e K), PC2 (Pb e Fe), PC3 (Cu, Cd, Mn e Zn) e PC4 (As e Na). A variação explicada pelo método 2, apesar de contar com um valor percentual superior a 80%, é também inferior aos restantes dois métodos.

Tabela 4.5 - Contribuições das variáveis dos quatro componentes principais com respectivos *eigenvalues* e variâncias – Método 2

	PC1	PC2	PC3	PC4
Cu			0,571	
As				-0,400
Cd			0,416	
Pb		0,888		
Mn			0,596	
Fe		0,828		
Zn			0,790	
Mg	0,947			
Ca	0,851			
P	0,667			
Na				-0,557
K	0,698			
<i>Eigenvalues</i>	3,846	2,537	2,036	1,246
% Variância explicada	32,05%	21,14%	16,97%	10,38%
% Variância explicada acumulada	32,05%	53,19%	70,16%	80,55%

Por último, concebeu-se a Tabela 4.6, apresentada anteriormente, para análise semelhante às duas dantes apresentadas.

Os componentes principais voltam mais uma vez a ter a mesma formação que apresentaram previamente no método 1. PC1 (Mg, Ca, P e K) com 31,93% de variação explicada, PC2 (Pb e Fe) com 21,59%, PC3 (Cu, Cd e Zn) com 17,37% e por fim PC4 (As, Mn e Na) explicando 10,77% do modelo. A variância total explicada acumulada pelos quatro componentes principais do modelo 3 é de 81,66%.

Tabela 4.6 - Contribuições das variáveis dos quatro componentes principais com respectivos *eigenvalues* e variâncias – Método 3

	PC1	PC2	PC3	PC4
Cu			0,641	
As				-0,427
Cd			0,396	
Pb		0,878		
Mn				0,594
Fe		0,833		
Zn			0,767	
Mg	0,952			
Ca	0,839			
P	0,685			
Na				-0,563
K	0,717			
<i>Eigenvalues</i>	3,832	2,590	2,085	1,292
% Variância explicada	31,93%	21,59%	17,37%	10,77%
% Variância explicada acumulada	31,93%	53,52%	70,89%	81,66%

Feitas as tabelas de análise de componentes principais, é agora essencial continuar o estudo graficamente e através das projecções quer das variáveis quer dos casos no plano. Esta é mais uma das opções de *output* do *software* utilizado, auxiliando mais facilmente a interpretação de resultados.

Para cada um dos três métodos, foram originados pelas seis diferentes combinações de PCs, doze gráficos diferentes, perfazendo um total de 36 gráficos. Cada combinação de PCs possui dois gráficos diferentes, um para as variáveis e outro para os casos, complementando-se entre si. Como explicitado anteriormente, nesta secção da dissertação, serão somente expostos os doze gráficos pertencentes às seis combinações do método 1. No fim, apresentar-se-á os resultados e conclusões obtidas para os restantes dois métodos, com as figuras respectivas em anexo.

Tabela 4.7 – Resumo da composição das componentes principais do método 1

PC1	PC2	PC3	PC4
Mg Ca P K	Pb Fe	Cu Cd Zn	As Mn Na

Com o objectivo de facilitar a interpretação dos gráficos foram criadas duas tabelas resumo, a Tabela 4.7 que exhibe a organização dos diferentes componentes principais e ainda a Tabela 4.8 que apresenta as percentagens das diferentes componentes principais, ambas relativas ao método 1.

Tabela 4.8 – Resumo das percentagens de variância explicada pelas combinações de PCs do método 1

	PC1	PC2	PC3	PC4
PC1		53,75%	49,40%	42,75%
PC2			39,49%	32,84%
PC3				28,49%
PC4				

Começando a análise pelos componentes mais relevantes PC1 e PC2, que explicam 53,75% da variância total do modelo.

Pela Figura 4.13, no primeiro quadrante estão em destaque as variáveis Pb e Fe, muito próximos do círculo unitário. Sobressai também de imediato a partir de avaliação visual, Figura 4.14 a existência de um sumo *outlier*, **S₁₁**, que pela tabela anexada de correspondência simbólica – Tabela II.1, diz respeito ao sumo orgânico de uva possui um valor de PC2 muito superior às restantes amostras em estudo.

Como apresentado na Tabela 4.7 ambos os elementos mencionados dizem respeito ao PC2, daí o seu valor ser bastante superior. Pela Tabela II.4 sabe-se que o valor correspondente ao Pb é de aproximadamente 13 µg/L e o valor de Fe ronda os 8977 µg/L, dado o reduzido número de valores é possível observar que para o Pb e o Fe é o **S₁₁** – OGJ que mais se destaca. Os valores de PC1 são também elevados para este sumo, sendo somente superado pelo **S₁₀**.

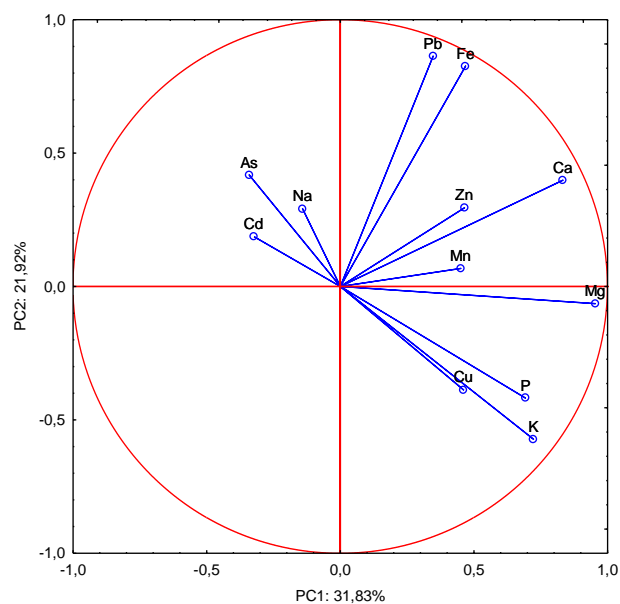


Figura 4.13 - Projecção das variáveis no plano (PC1 Vs. PC2)

Para o sumo de ananás - PiJ12/**S₁₀**, os valores de PC2 são próximos de zero, uma vez que não apresentam grandes quantidades quer de Fe, quer de Pb, contudo em PC1 (Mg, Ca, P e K) é a bebida que mais se destaca, explicado pelo maior valor de Mg de todo o método 1 com 125mg/L e ainda com valores de Ca e K, 133mg/L e 1510 mg/L, respectivamente, ambos superiores à média verificada - Tabela 4.1.

Relativamente aos néctares, especial reparo para o néctar de maracujá - **N₈**, que pelas duas figuras em análise se encontra em destaque no segundo quadrante, apesar de não estarem presentes directamente nos componentes principais em análise. As, Na e Cd são, de acordo com a Figura 4.13, os elementos químicos lá dominantes.

Assim, dada a posição de **N₈**, na projecção dos casos/sumos e néctares no plano, prevê-se que as quantidades desses químicos para o néctar referido sejam expressivos, o que se pode confirmar novamente pelo II. Anexo, Tabela II.4, com valores aproximadamente iguais a 3,6µg/L para o As, 3,2µg/L para o Cd e 42mg/L para o Na.

O néctar de maracujá mencionado é de todos os néctares aquele que apresenta maior valor de PC2, isto é, mais valor combinado de Pb e Fe, elucidado pelo elevado teor de Fe de 806 µg/L.

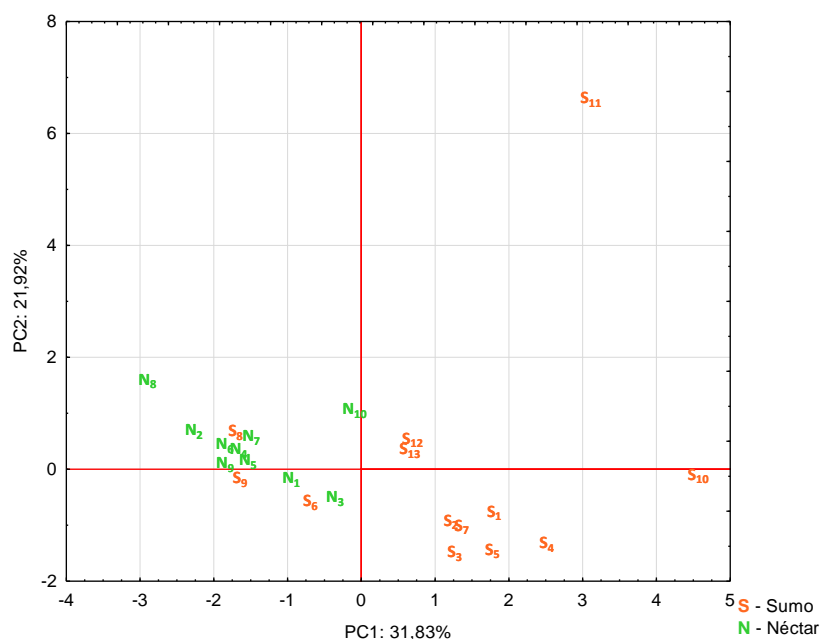


Figura 4.14 - Projecção dos casos no plano (PC1 Vs. PC2)

Com uma variância explicada conjunta de 49,40% seguem-se a Figura 4.15 e Figura 4.16 com o sumo de ananás **S₁₀** novamente em distinção, desta vez graças ao seu elevado valor de PC3. Ligando ambos os gráficos, espera-se que **S₁₀** tenha grandes quantidades de Cu, Zn e e Mn, o que se consegue descobrir facilmente pela análise da tabela anexada. Este sumo é o mais detentor de zinco, com 996µg/L e de cobre, com 592µg/L, esclarecendo o alto valor de PC3.

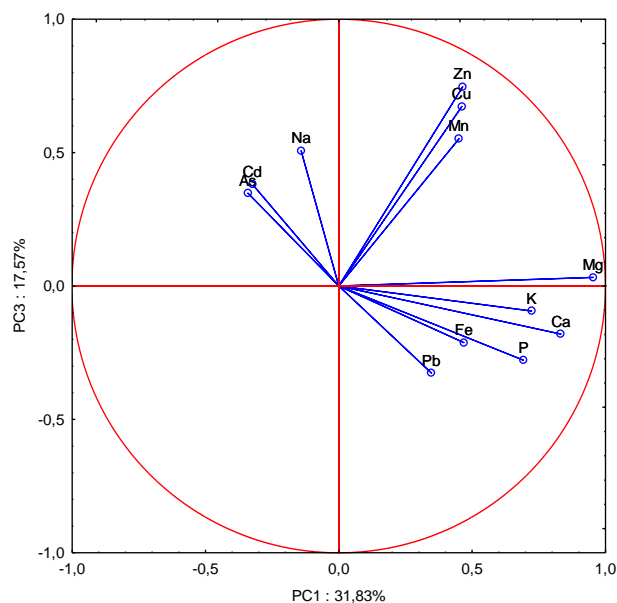


Figura 4.15 - Projecção das variáveis no plano (PC1 Vs. PC3)

O sumo de pêra - PeJ7/**S₁₂**, apesar de não relevar um valor de PC1 muito representativo pois encontra-se bastante próximo do eixo PC1=0, apresenta o segundo maior valor de PC3. Os valores de Cu de 514 µg/L e de Zn com 738 µg/L esclarecem este afastamento no eixo vertical.

Novamente, o néctar de maracujá - **N₈**, que apresenta valores baixos de PC1, como referido na análise anterior, está mais uma vez em destaque, desta vez por PC3. Elementos como o zinco

e o cádmio tornam-no diferente de todos os néctares, chegando este mesmo a ser o único valor diferente de 0 para o Cd, com 3,86 µg/L.

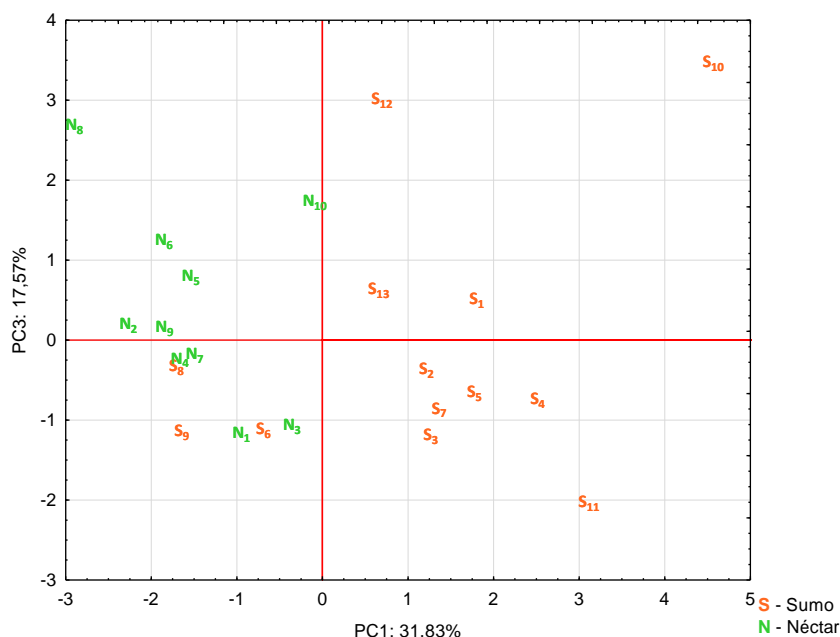


Figura 4.16 - Projecção dos casos no plano (PC1 Vs. PC3)

Com uma variância explicada de 42,75%, a Figura 4.17 e a Figura 4.18 relatam PC1 e PC4. É de salientar a presença contínua, até ao momento, de um quadrante vazio em cada um dos gráficos de projecção das variáveis. Neste caso, é o segundo quadrante que se encontra vazio, contudo é nesse mesmo quadrante que se situam a maior parte dos néctares estudados e ainda os sumos S_6 e S_9 , o que demonstra que nenhuma dessas amostras, presentes naquele quadrante, possui um valor demasiado elevado de qualquer químico.

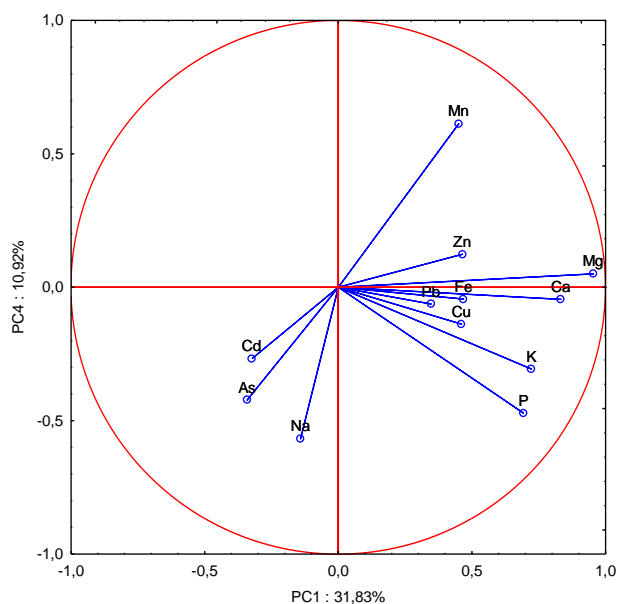


Figura 4.17 - Projecção das variáveis no plano (PC1 Vs. PC4)

Uma vez mais, o sumo de ananás é aquele que mais se distancia. Em PC1 já referido antes, mas agora também por PC4, devido ao valor exageradamente elevado de manganês – Mn com

14270 µg/L. Pelos néctares, em relação igualmente ao PC4, tem-se o - N_{10} , néctar de ananás – coco com aproximadamente 9343 µg/L, podendo estar directamente relacionado com o sabor.

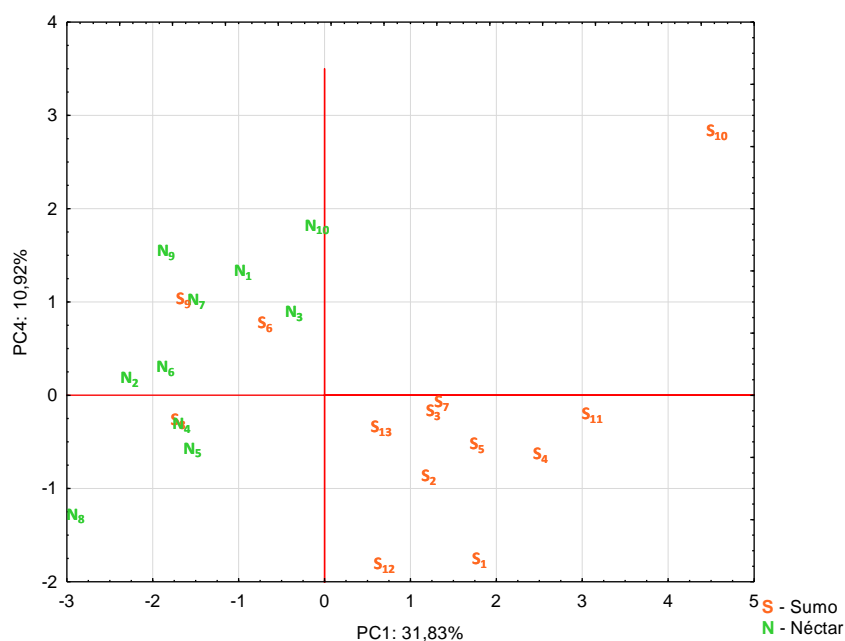


Figura 4.18 - Projecção dos casos no plano (PC1 Vs. PC4)

Estas duas figuras marcam o fim da interpretação de gráficos. Para a componente que mais peso e que mais variância dos dados explica - PC1, conclui-se que existe uma clara separação entre os sumos e néctares.

Na parte negativa de PC1 estão aglomerados os néctares, enquanto na parte positiva se encontram agrupados a maior parte dos sumos, que possuem maiores teores dos elementos integrantes de PC1.

É também de frisar que os sumos S_6 , S_8 e S_9 exibem características mais semelhantes às dos néctares que às dos sumos, uma vez que em todas as projecções se misturam com os néctares, pelo menos no que diz respeito aos elementos Mg, Ca, P e K.

Na Figura 4.19, é perceptível que nenhum dos quadrantes se encontra vazio, ao contrário do que acontecia nas figuras anteriores. Com o baixar do critério e o desenrolar das combinações entre componentes principais, existe uma maior propensão à mistura de elementos químicos e consequente misturas das amostras, causados pelo decrescente valor de variância explicada.

A relação entre PC2 e PC3 explica uma variância total de 39,49%

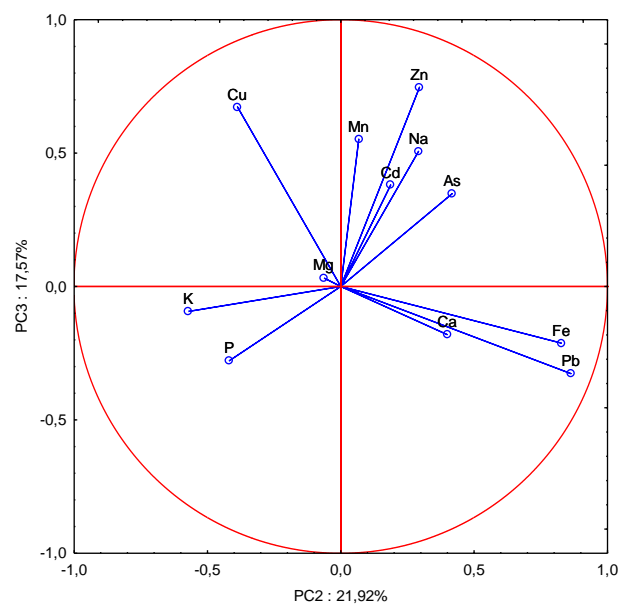


Figura 4.19 - Projecção das variáveis no plano (PC2 Vs. PC3)

Na projecção dos casos no plano, Figura 4.20, salienta-se mais uma vez o destaque do sumo orgânico de uva, S_{11} , devido ao seu alto valor de PC2, Pb e Fe elevados. Em relação a PC3 é o sumo que possui menor valor devido ao baixo teor de Cu com aproximadamente 19,5 µg/L, em oposição a S_{10} , que contém altos teores de cobre e zinco, gerando o maior valor de PC3 presente no estudo.

Neste mesmo gráfico, existe uma grande concentração das amostras em torno do eixo, PC2=0, com a maior parte dos néctares a apresentarem valores superiores aos sumos.

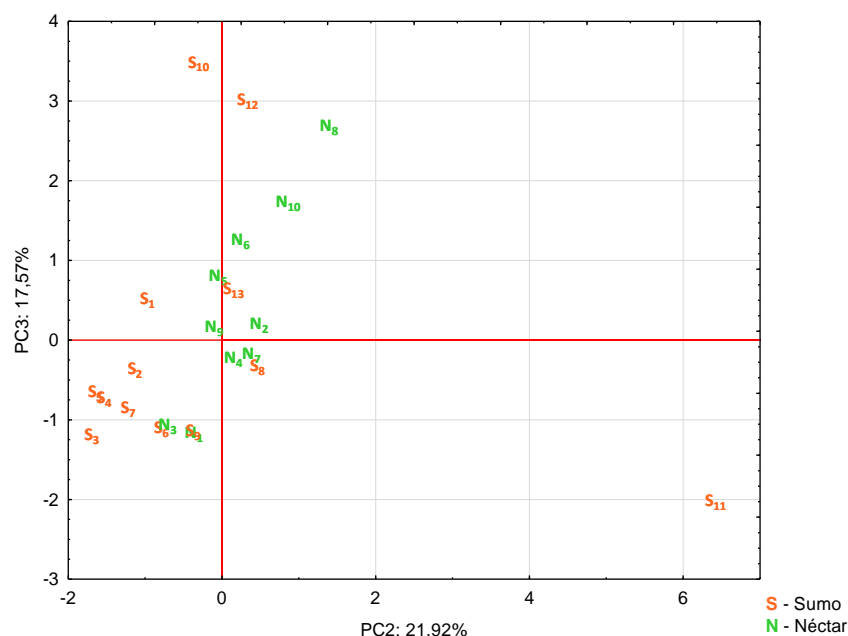


Figura 4.20 - Projecção dos casos no plano (PC2 Vs. PC3)

Fechando a análise de PC2 para o método 1, têm-se a Figura 4.21 e a Figura 4.22. Quando esta componente principal se encontra no eixo do x, nota-se a separação entre néctares e sumos, relativamente ao eixo. Contudo esta distribuição não é tão relevante como a

apresentada por PC1, componente com maior poder de explicação no modelo. As amostras tendem em ficar junto ao eixo PC2=0 e a separação é oposta à anteriormente apurada para PC1, assim valores positivos de PC2 estão mais possivelmente relacionados com os néctares enquanto que os valores negativos corresponderão aos sumos, maioritariamente.

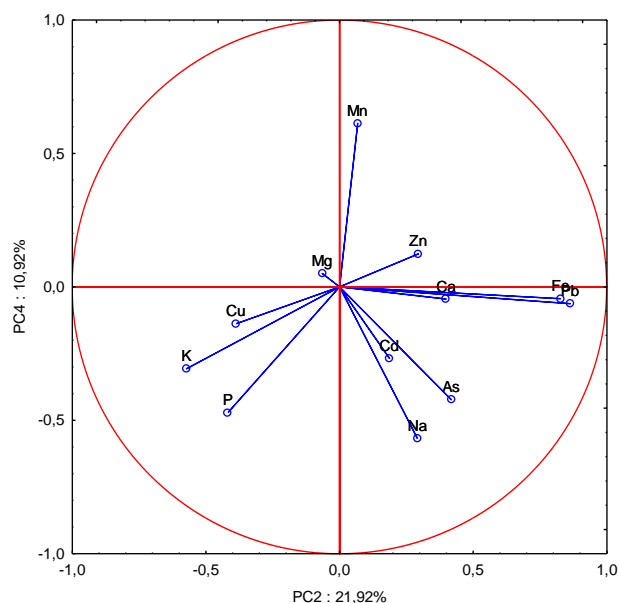


Figura 4.21 - Projecção das variáveis no plano (PC2 Vs. PC4)

Em PC4, destacam-se as presenças de contribuições negativas tanto no arsénio como no sódio, Tabela 4.4. Significa, portanto, que um grande valor de um destes elementos originará uma diminuição no valor de PC4, ao contrário do que tem acontecido para as restantes componentes principais. É o caso de S_{12} que de acordo com o II. Anexo - Tabela II.4 ostenta um valor de Na de sensivelmente 75mg/L, maior valor obtido, o que provoca um baixo valor de PC4, Figura 4.22.

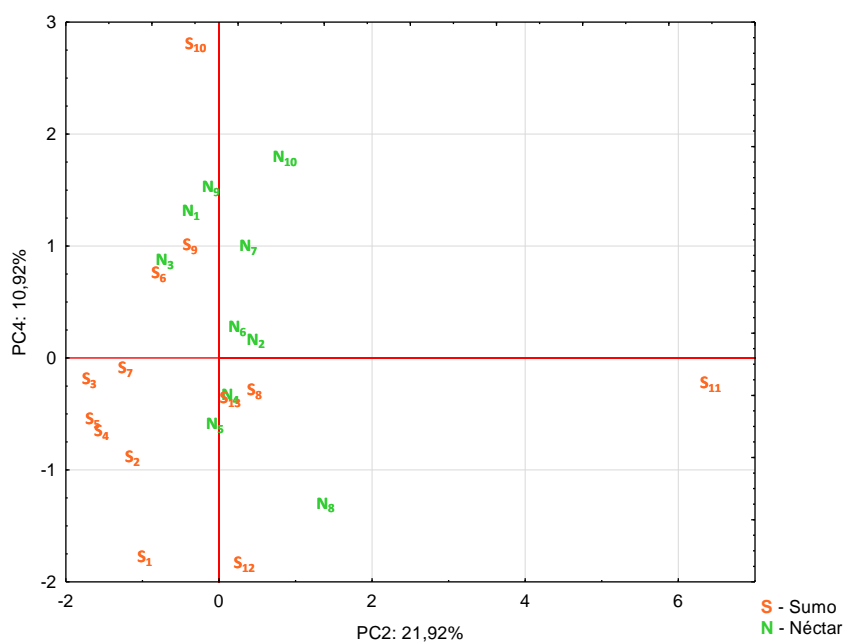


Figura 4.22 - Projecção dos casos no plano (PC2 Vs. PC4)

Finalmente, concluindo a interpretação de resultados da análise de componentes principais para o método 1, relacionam-se os dois últimos componentes principais. O PC3 com uma variância explicada de 17,57% e PC4 com 10,92% perfazendo uma explicação de 28,49% do modelo.

Pela Figura 4.23 verifica-se uma concentração de grande parte dos elementos junto da origem. Aqueles que mais se destacam são precisamente os constituintes de cada um dos componentes principais. Do lado positivo de PC3, Cu, Cd e Zn e para PC4 têm-se positivamente Mn e opostamente As e Na, proveniente das contribuições anteriormente proferidas.

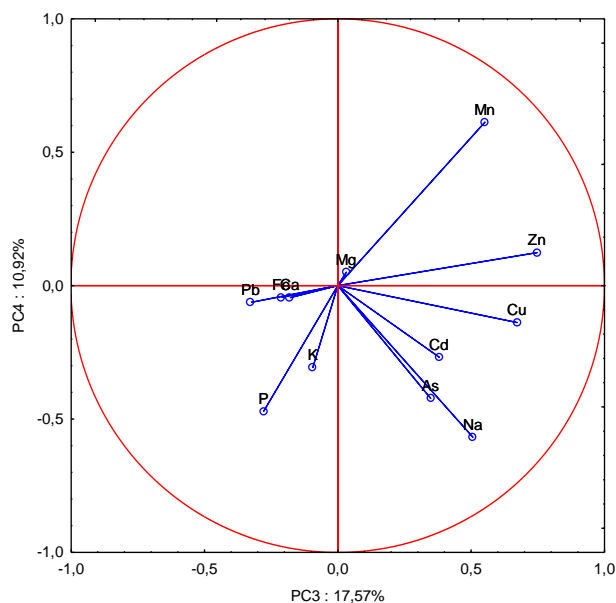


Figura 4.23 - Projecção das variáveis no plano (PC3 Vs. PC4)

Dada a pouca explicação agregada dos dois componentes em estudo, a Figura 4.24, não expõe uma separação clara dos dois tipos de amostras. Sumos e néctares encontram-se mais baralhados, não possibilitando uma interpretação clara dos resultados, utilizando exclusivamente a análise gráfica.

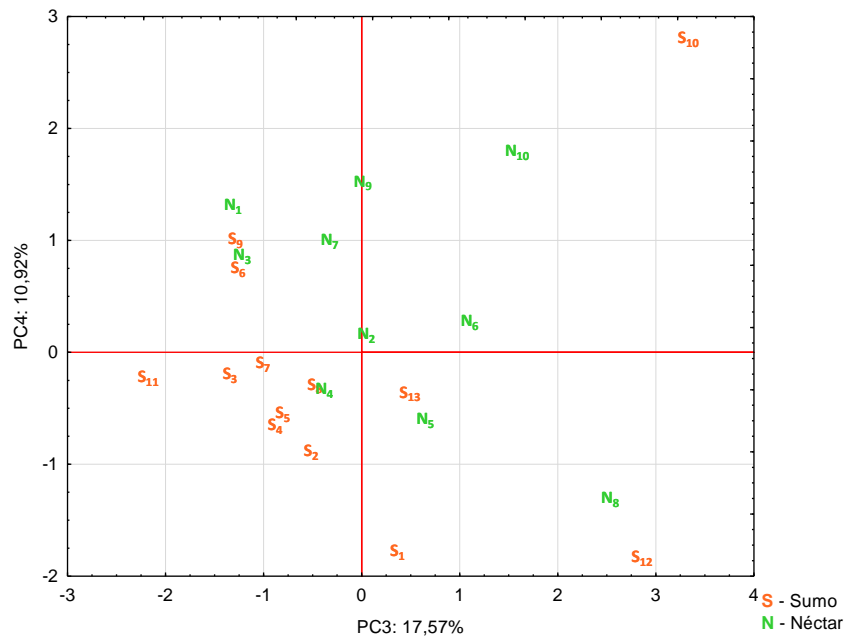


Figura 4.24 - Projecção dos casos no plano (PC3 Vs. PC4)

Em conformidade com o método 1 estão os métodos 2 e 3. Apesar de não gerarem gráficos e tabelas exactamente iguais, originam *outputs* bastante idênticos. A análise dos gráficos e tabelas é feita da mesma forma e de uma forma genérica são alcançados os mesmos resultados, obtendo-se de novo uma clara separação de sumos/néctares.

4.2.1.2. Análise de clusters – HCA

Até agora, foi meramente utilizada a técnica de estudo multivariada, análise de componentes principais. Dando continuidade à análise exploratória dos dados, será iniciada a análise de *clusters*.

De acordo com o que foi anteriormente referido, esta análise realizou-se para os três métodos em estudo. Para isso, foram escolhidos a distância euclidiana ao quadrado e o método de *Ward* como características da análise. Os dendrogramas foram gerados unicamente para os casos (sumos/néctares) com o intuito de perceber se existe agrupamento sumos/néctares, como os previamente observados pela PCA. Manteve-se ainda a simbologia e as cores associadas a cada uma das amostras permitindo mais facilmente a interpretação dos resultados e interpolação com a análise anterior.

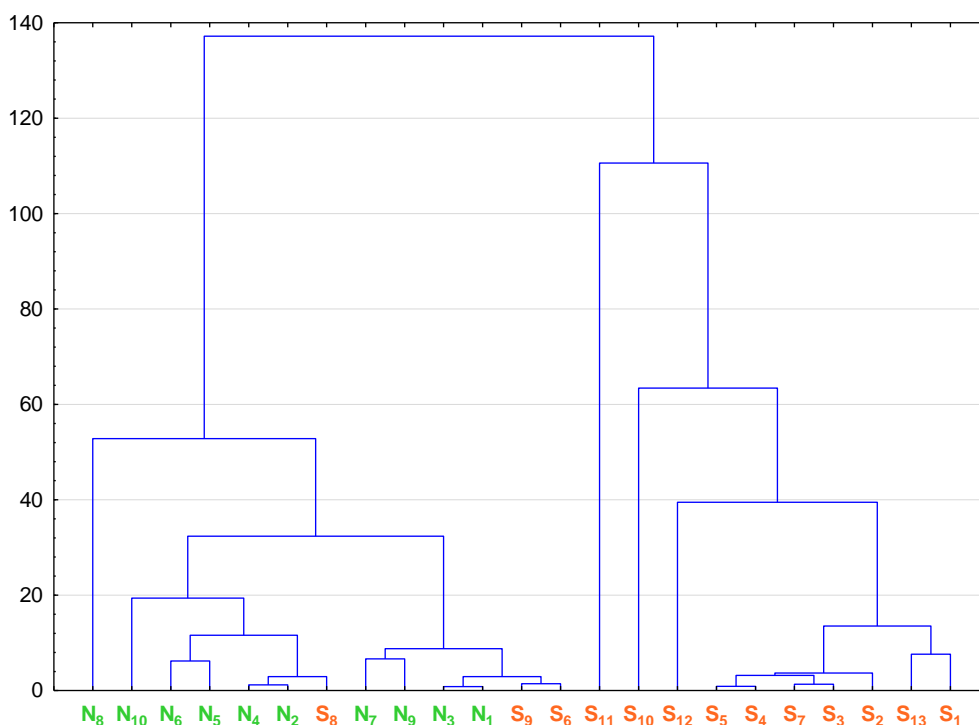


Figura 4.25 - Dendrograma das amostras para o método 1, pelo algoritmo de Ward

Como existem grandes diferenças nas unidades de medida, recorreu-se a padronização das variáveis. Os cortes dos *clusters* foram realizados por análise visual. Foram analisados três cortes diferentes, para cada um dos métodos, com distâncias fixas de 120, 100 e 60.

Para o método 1 é construído o dendrograma representado na Figura 4.25, apresentada anteriormente. Iniciando a análise de cima para baixo efectua-se o primeiro corte na distância igual a 120. Este corte origina dois *clusters* distintos, o primeiro composto maioritariamente por néctares e o segundo única e exclusivamente por sumos.

À semelhança do que aconteceu na análise de componentes principais, o sumo de laranja, **S₆** e os dois sumos de maçã do estudo, **S₈** e **S₉**, apresentam características mais parecidas com os néctares, fazendo parte do primeiro *cluster* aglomerado.

Quando se considera a distância igual a 100, são concebidos três diferentes *clusters*. Neste patamar, o sumo orgânico de uva, **S₁₁**, compõe um só *cluster*. No decorrer da análise PCA, verificou-se, inúmeras vezes, que este sumo era considerado um *outlier* e a análise de *clusters* confirma essa teoria (Figura 4.14, Figura 4.20 e Figura 4.22)

Igualmente ao que acontece a **S₁₁**, encontra-se para a distância igual a 60 isolado num *cluster* o **S₁₀**. O sumo de ananás apresenta assim características mais similares às dos sumos, mas afasta-se deles em determinados aspectos. Unicamente pelo dendrograma não é compreensível a diferença do **S₁₀**, para os restantes sumos, apenas se sabe que ela existe.

À semelhança do que acontece na análise de componentes principais, a análise de *clusters* dos dois restantes casos apresentam resultados bastantes similares aos apresentados no método 1. A constituição dos *clusters* para as três diferentes distâncias é a mesma do método

referido no corpo principal do presente documento. Os correspondentes dendrogramas para os restantes dois métodos encontram-se na Figura II.25 e Figura II.26, do II. Anexo.

A diferença exibida pelo sumo de laranja, S_6 , e apesar do baixo número de dados possuídos (somente 7 sumos de laranja, com 3 repetições), desencadeou interesse pelo que o capítulo posterior serão analisados estes em separado, através de métodos univariados.

4.2.2. Estatística univariada. Sumos de laranja, um caso particular.

No decorrer deste capítulo pretende saber-se o porquê do isolamento do sumo de laranja, S_6 , em relação aos restantes sumos de laranja. Seria igualmente interessante estudar os sumos de maçã, S_8 e S_9 , mas a existência de somente dois sumos não permite fazer comparações expressivas entre eles.

É de salientar a utilização do método 2 (=LOQ) para o desenvolver deste estudo específico. Esta escolha foi de encontro à sugestão dada pelo laboratório, que justifica a opção como sendo a que representa um maior erro, fazendo as contas por excesso. É ainda importante afirmar que os elementos químicos cádmio (Cd) e chumbo (Pb) não foram analisados por não apresentarem alterações de valores, nos sumos em causa, pelo método 2, não existindo portanto variância. Seguindo a metodologia, anteriormente definida, pela Figura 3.7, iniciou-se o estudo pela análise da ANOVA, que se principiou pela validação dos pressupostos.

4.2.2.1. Testes à normalidade

É preciso garantir que a média dos resíduos é igual a zero o que foi verificável. Calculadas as médias dos resíduos foram elaborados os gráficos das probabilidades da distribuição normal, que encaram valores esperados normalizados e resíduos, anexados na Figura III.1.

O arsénio e o zinco são os elementos que apresentam maiores afastamentos nas amostras em relação à recta traçada, o que supõe que não existe normalidade para estes dois casos. Todavia, por se deterem poucos dados para esta análise, nem sequer chegando para realizar um teste estatístico, como o teste de *Kolmogorov-Smirnov* ou Qui-quadrado, a normalidade dos dados foi admitida para todos os casos.

Resta, no entanto, saber se o segundo pressuposto da ANOVA é igualmente satisfeito e, caso não seja, prosseguir com a análise não-paramétrica.

4.2.2.2. Testes à homogeneidade da variância

O último pressuposto da análise de resíduos a ser averiguado foi o da homogeneidade da variância. Para tal, foram executados dois métodos. Primeiramente, através de análise gráfica, obteve-se pela Figura III.2, anexada, os dez gráficos correspondentes a cada elemento, que estudam os resíduos em função dos valores previstos (ou estimados).

Novamente a pouca expressão de amostras levou a que somente através de análise gráfica não fosse possível tirar quaisquer conclusões. Assim, procedeu-se com o teste de *Levene*, cujos resultados dos *p-values* se encontram expressos na Tabela 4.9.

O arsénio, o ferro, o zinco e o sódio apresentam valores inferiores a 0,05 pelo que se conclui que estas variáveis não têm uma variância homogênea.

Tabela 4.9 – Teste de *Levene*, homogeneidade da variância *p-values*

Elemento	Levene <i>p – value</i>
Cu	0,061
As	0,000
Mn	0,187
Fe	0,011
Zn	0,001
Mg	0,204
Ca	0,145
P	0,358
Na	0,037
K	0,167

Verificados ou não os pressupostos da ANOVA, isto é, testadas a normalidade e variância dos resíduos, chega-se finalmente ao estudo de comparação das amostras propriamente dito. Apurados os pressupostos para os elementos químicos cobre, manganês, magnésio, cálcio, fosforo e potássio procede-se com a análise ANOVA, violados os pressupostos nos restantes elementos executa-se a análise não-paramétrica, teste *Kruskal-Wallis*, Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Tipos de análise para comparação de médias de cada variável

Elemento	Tipo de Análise
Cu	Paramétrica
Mn	
Mg	
Ca	
P	
K	
As	Não-paramétrica
Fe	
Zn	
Na	

4.2.2.3. Análise paramétrica – ANOVA

Os resultados da ANOVA e *p-values* obtidos são resumidamente apresentados pela Tabela 4.11. Para um nível de significância de 5%, todos os elementos estudados pela ANOVA apresentam diferenças significativas.

Tabela 4.11 – ANOVA, comparação das médias através de estatística paramétrica.

ANOVA		
Elemento	F	<i>p - value</i>
Cu	116,5	0,00
Mn	883,5	0,00
Mg	389,9	0,00
Ca	829,0	0,00
P	1089,5	0,00
K	467,5	0,00

Sabendo que existem diferenças significativas para todos os elementos, pretende agora saber-se entre que níveis (diferentes sumos), estão presentes essas diferenças. A utilização do teste LSD permite saber isso mesmo.

Os resultados obtidos por esta análise encontram-se anexados, Anexo III, Tabela III.1. Utilizando sempre um nível de significância de 5% é de concluir, pelas matrizes, que a grande maioria dos valores médios, quando comparados, apresentam diferenças significativas, somente os valores em destaque não rejeitam a igualdade das médias.

O **S₆** é o nível que menos aparece nos valores em destaque, surgindo unicamente no manganês, ao contrário dos restantes sumos que são destacados em mais ocasiões. Sugerindo portanto a pouca semelhança de médias deste sumo, com os restantes.

4.2.2.4. Análise não-paramétrica – *Kruskal-Wallis*

Para concluir a comparação das médias resta a comparação das médias dos elementos que foram remetidos para a análise não-paramétrica. Na Tabela 4.12 são apresentados os valores da estatística H, assim como os *p-values* correspondentes, concluindo-se então que, para as quatro variáveis em análise, as médias dos diferentes níveis de sumos são significativamente diferentes, apresentando valores inferiores a 0,05.

Tabela 4.12 – Comparação das médias, estatística não paramétrica - *Kruskal-Wallis*

Elemento	H	<i>p - value</i>
As	19,9	0,003
Fe	18,7	0,005
Zn	18,9	0,004
Na	19,3	0,004

Com o objectivo de facilitar a interpretação destes resultados, foi construído um gráfico *boxplot* para um dos elementos químicos ao acaso, neste caso o ferro, presente na Figura 4.26. A figura permite visualizar a discrepância de valores dos diferentes sumos, onde se salienta o **S₆**, por apresentar valores mais baixos que os outros níveis.

O ferro pode portanto ser um elemento diferenciador deste sumo, por apresentar teores baixos relativamente aos restantes, contudo e salientado novamente a pouca riqueza de dados, a conclusão acerca deste sumo ser diferente dos restantes não é completamente perceptível.

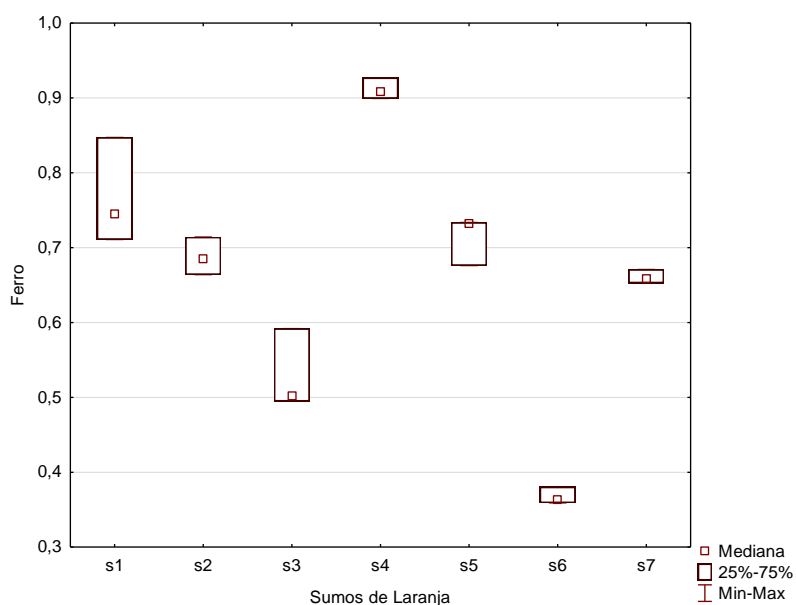


Figura 4.26 – *Boxplot* do ferro por diferentes sumos

4.2.3. Cálculos de exposição. Percentagens diárias toleráveis.

O desenvolvimento dos subcapítulos anteriores suporta a construção do presente capítulo através de cálculos auxiliares. De maneira a simplificar a apresentação dos resultados, consideraram-se 5 diferentes faixas de peso, as mesmas que foram utilizadas para análise dos questionários.

Relativamente aos três contaminantes em estudo, arsénio inorgânico, cádmio e chumbo, foram necessários calcular os intervalos de ingestão diária tolerável provisória, para cada uma das faixas de peso, cujos resultados se apresentam na Tabela 4.13. Os cálculos tiveram por base os valores tabelados de cada contaminante, em relação ao peso corporal dos indivíduos ($PTWI_{diário}$ obtidos através de (EFSA, 2009), (WHO & FAO, 2003) (EFSA, 2010b))

Tabela 4.13 – Ingestão diária tolerável provisória, Asi, Cd e Pb (μg)

	Faixas de peso consideradas (Kg)				
	≤ 50	$> 50 \wedge \leq 60$	$> 60 \wedge \leq 70$	$> 70 \wedge \leq 80$	> 80
$PTWI_{diário\ Asi}$	[0 ; 107,1]]107,1 ; 128,6]]128,6 ; 150]]150 ; 171,4]]171,4 ; ∞ [
$PTWI_{diário\ Cd}$	[0 ; 50]]50 ; 60]]60 ; 70]]70 ; 80]]80 ; ∞ [
$PTWI_{diário\ Pb}$	[0 ; 178,6]]178,6 ; 214,3]]214,3 ; 250]]250 ; 285,7]]285,7 ; ∞ [

4.2.3.1. Bebidas não alcoólicas investigadas – Sumos e néctares

Os níveis de arsénio inorgânico, cádmio e chumbo obtidos pelas análises realizadas aos sumos e néctares, encontram-se tabelados em baixo pela Tabela 4.14. Tanto para os sumos com para os néctares a maioria dos valores apresentam resultados inferiores aos limites de quantificação, o que significa que não entrarão nos cálculos de ingestão diária.

Tal como noutros pontos do presente trabalho, irão ser utilizados dois dos três métodos anteriormente descritos, método 2 (=LOQ) e método 3 (=0,5LOQ). A utilização do método 1 é desnecessária neste ponto, pois elimina o consumo de contaminantes, não constituindo qualquer expressão na ingestão diária.

Os valores percentuais dos $PTWI_{diário}$ dos três contaminantes foram agrupados em diferentes tabelas. Na Tabela 4.15 estão representadas as faixas percentuais de consumo, para um néctar, relativamente ao arsénio inorgânico. Por apresentar valores exclusivamente inferiores ao LOQ, não foram considerados os casos de consumo de 1 sumo (Tabela 4.14).

Tabela 4.14 - Níveis de Asi, Cd e Pb presentes nas bebidas não alcoólicas investigadas

Elementos (µg/Kg)				
SUMOS	Arsénio Inorgânico (Asi)	Cádmio (Cd)	Chumbo (Pb)	
S1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
S2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
S3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
S4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
S5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
S6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
S11	<LOQ	<LOQ	12,99	
S8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
S12	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
S10	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
S7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
S9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
S13	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
<hr/>				
<u>Média ± Desvio Padrão *</u>	a	a	4,69 ± 2,49	
<hr/>				
<u>Média ± Desvio Padrão **</u>	a	a	2,85 ± 3,05	
<hr/>				
<u>Máximo</u>	a	a	12,99	
<hr/>				
<u>Mediana *</u>	a	a	4	
<hr/>				
<u>Mediana **</u>	a	a	2	
<hr/>				
NÉCTARES	Arsénio Inorgânico (Asi)	Cádmio (Cd)	Chumbo (Pb)	
N1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
N5	5,29	<LOQ	<LOQ	
N3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
N10	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
N2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
N9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
N7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
N8	<LOQ	3,19	<LOQ	
N6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
N4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
<hr/>				
<u>Média ± Desvio Padrão *</u>	5,03 ± 0,09	2,12 ± 0,38	a	
<hr/>				
<u>Média ± Desvio Padrão **</u>	2,78 ± 0,88	1,22 ± 0,69	a	
<hr/>				
<u>Máximo</u>	5,29	3,19	a	
<hr/>				
<u>Mediana *</u>	5	2	a	
<hr/>				
<u>Mediana **</u>	2,5	1	a	

^a Não calculado (<LOQ) *método 2 **método3

A Tabela 4.15 apresentada demonstra que os valores percentuais estão bastante abaixo relativamente aos limites diários toleráveis.

Por exemplo, um indivíduo de 70kg, ao ingerir 1 néctar por dia, irá consumir somente 0,00084% em relação ao seu valor de ingestão diária tolerável provisória de Asi, que é de 150 µg (Tabela 4.13).

Também testando os valores máximos constatados, o mesmo indivíduo consome apenas 0,00088%, um valor absurdamente inferior ao limite estipulado.

Tabela 4.15 - %*PTWI*_{diário} médio, máximo e mediano para o Arsênio inorgânico (**Asi**) através do consumo das bebidas analisadas

		Faixas de peso consideradas (Kg)				
Porções		≤ 50	> 50 ∧ ≤ 60	> 60 ∧ ≤ 70	> 70 ∧ ≤ 80	>80
% <i>PTWI</i> _{diário_{me₂}}	0	-	-	-	-	-
	1 - Sumo	-	-	-	-	-
	1 - Néctar	[0 ; 0,00117]]0,00117 ; 0,00098]]0,00098 ; 0,00084]]0,00084 ; 0,00073]]0,00073 ; ∞[
% <i>PTWI</i> _{diário_{me₃}}	0	-	-	-	-	-
	1 - Sumo	-	-	-	-	-
	1 - Néctar	[0 ; 0,00065]]0,00065 ; 0,00054]]0,00054 ; 0,00046]]0,00046 ; 0,00041]]0,00041 ; ∞[
% <i>PTWI</i> _{diário_{mx}}	0	-	-	-	-	-
	1 - Sumo	-	-	-	-	-
	1 - Néctar	[0 ; 0,00124]]0,00124 ; 0,00103]]0,00103 ; 0,00088]]0,00088 ; 0,00077]]0,00077 ; ∞[
% <i>PTWI</i> _{diário_{md₂}}	0	-	-	-	-	-
	1 - Sumo	-	-	-	-	-
	1 - Néctar	[0 ; 0,00117]]0,00117 ; 0,00097]]0,00097 ; 0,00083]]0,00083 ; 0,00073]]0,00073 ; ∞[
% <i>PTWI</i> _{diário_{md₃}}	0	-	-	-	-	-
	1 - Sumo	-	-	-	-	-
	1 - Néctar	[0 ; 0,00058]]0,00058 ; 0,00049]]0,00049 ; 0,00042]]0,00042 ; 0,00036]]0,00036 ; ∞[

- Não calculado

À semelhança do arsênio inorgânico, a Tabela 4.16 expõe as percentagens dos *PTWI*_{diário} para o consumo de 1 néctar, em relação ao cádmio. Os valores são mais baixos dos que apresentados na tabela anterior, à exceção da % *PTWI*_{diário_{mx}} que apresenta resultados relativamente superiores.

Apesar do Cd exibir um valor máximo (3,19 µg/kg) inferior ao do Asi (5,29 µg/kg), a percentagens revela-se superior. Isto acontece porque a tolerância ao Asi é superior à de Cd no organismo humano.

Tabela 4.16 - %*PTWI*_{diário} médio, máximo e mediano para o Cádmio (**Cd**) através do consumo das bebidas analisadas

		Faixas de peso consideradas (Kg)				
Porções		≤ 50	> 50 ∧ ≤ 60	> 60 ∧ ≤ 70	> 70 ∧ ≤ 80	>80
% <i>PTWI</i> _{diário_{me₂}}	0	-	-	-	-	-
	1 - Sumo	-	-	-	-	-
	1 - Néctar	[0 ; 0,00106]]0,00106 ; 0,00088]]0,00088 ; 0,00076]]0,00076 ; 0,00066]]0,00066 ; ∞[
% <i>PTWI</i> _{diário_{me₃}}	0	-	-	-	-	-
	1 - Sumo	-	-	-	-	-
	1 - Néctar	[0 ; 0,00061]]0,00061 ; 0,00051]]0,00051 ; 0,00044]]0,00044 ; 0,00038]]0,00038 ; ∞[
% <i>PTWI</i> _{diário_{mx}}	0	-	-	-	-	-
	1 - Sumo	-	-	-	-	-
	1 - Néctar	[0 ; 0,00160]]0,00160 ; 0,00133]]0,00133 ; 0,00114]]0,00114 ; 0,00100]]0,00100 ; ∞[
% <i>PTWI</i> _{diário_{md₂}}	0	-	-	-	-	-
	1 - Sumo	-	-	-	-	-
	1 - Néctar	[0 ; 0,00100]]0,00100 ; 0,00083]]0,00083 ; 0,00071]]0,00071 ; 0,00063]]0,00063 ; ∞[
% <i>PTWI</i> _{diário_{md₃}}	0	-	-	-	-	-
	1 - Sumo	-	-	-	-	-
	1 - Néctar	[0 ; 0,00050]]0,00050 ; 0,00042]]0,00042 ; 0,00036]]0,00036 ; 0,00031]]0,00031 ; ∞[

- Não calculado

O último contaminante a ser estudado foi o chumbo que originou a Tabela 4.17. Contrariamente ao que acontece nos dois contaminantes em cima, o Pb apresenta resultados só para o consumo de sumo.

É de salientar neste caso a grande diferença percentual existente entre os valores médios e medianos, dos dois métodos, para o valor máximo percentual observado. Tal diferença é explicada pela existência de **S₁₁**, sumo de uva orgânica, que contém uma concentração de chumbo na ordem do 12,99 µg/kg.

Tabela 4.17 - %*PTWI*_{diário} médio, máximo e mediano para o Chumbo (**Pb**) através do consumo das bebidas analisadas

		Faixas de peso consideradas (Kg)				
Porções		≤ 50	> 50 ∧ ≤ 60	> 60 ∧ ≤ 70	> 70 ∧ ≤ 80	>80
% <i>PTWI</i> _{diário_{me₂}}	0	-	-	-	-	-
	1 - Sumo	[0 ; 0,00066]]0,00066 ; 0,00055]]0,00055 ; 0,00047]]0,00047 ; 0,00041]]0,00041 ; ∞[
	1 - Néctar	-	-	-	-	-
% <i>PTWI</i> _{diário_{me₃}}	0	-	-	-	-	-
	1 - Sumo	[0 ; 0,00040]]0,00040 ; 0,00033]]0,00033 ; 0,00029]]0,00029 ; 0,00025]]0,00025 ; ∞[
	1 - Néctar	-	-	-	-	-
% <i>PTWI</i> _{diário_{mx}}	0	-	-	-	-	-
	1 - Sumo	[0 ; 0,00182]]0,00182 ; 0,00152]]0,00152 ; 0,00130]]0,00130 ; 0,00114]]0,00114 ; ∞[
	1 - Néctar	-	-	-	-	-
% <i>PTWI</i> _{diário_{md₂}}	0	-	-	-	-	-
	1 - Sumo	[0 ; 0,00056]]0,00056 ; 0,00047]]0,00047 ; 0,00040]]0,00040 ; 0,00035]]0,00035 ; ∞[
	1 - Néctar	-	-	-	-	-
% <i>PTWI</i> _{diário_{md₃}}	0	-	-	-	-	-
	1 - Sumo	[0 ; 0,00028]]0,00028 ; 0,00023]]0,00023 ; 0,00020]]0,00020 ; 0,00018]]0,00018 ; ∞[
	1 - Néctar	-	-	-	-	-

- Não calculado

4.2.3.2. Água corrente/torneira

No caso do consumo de água corrente/torneira, conforme anunciado no anterior capítulo – metodologias, foram utilizados dados de um relatório de controlo de qualidade realizado pelo ERSAR referentes ao concelho de Almada no ano de 2013. Tais dados possibilitaram a determinação das percentagens máximas de ingestões diárias toleráveis provisórias apenas para o Pb, apresentando os restantes contaminantes concentrações inferiores aos limites de quantificação estipulados pela entidade.

Os resultados exibidos na Tabela 4.18 apesar de valores percentuais extremamente baixos apresentam resultados superiores aos exibidos anteriormente nos sumos, Tabela 4.17.

Tabela 4.18 - % $PTWI_{diário_{mx}}$ para o Chumbo (Pb) através do consumo de água no concelho de Almada

		Faixas de peso consideradas (Kg)				
Porções		≤ 50	> 50 ∧ ≤ 60	> 60 ∧ ≤ 70	> 70 ∧ ≤ 80	>80
% $PTWI_{diário_{mx}}$	0	-	-	-	-	-
1 - Corrente/Torneira		[0 ; 0,00281]	[0,00281 ; 0,00234]	[0,00234 ; 0,00201]	[0,00201 ; 0,00176]	[0,00176 ; ∞[
- Não calculado						

Igual ao que acontece nos restantes casos, o aumentar de peso dos indivíduos traduz-se numa diminuição da percentagem de ingestão diária tolerável provisória, isto significa que um indivíduo com maior peso aguenta uma maior porção de água, neste caso, sendo portanto os seus limites de ingestão superiores.

4.2.3.3. Arroz

Por fim, o arroz apresenta valores bastante mais elevados do que os registados até então. Este estudo só foi realizado para o Asi, pois é o único contaminante com resultados superiores ao limite de quantificação. Consideraram-se 2 diferentes tipos de porções e os dados utilizados foram facultados pelo INSA-DAN.

Pela Tabela 4.19 estabelecem-se os limites percentuais de $PTWI_{diário}$ para o Arsénio inorgânico. Ao consumir uma porção, um indivíduo de 70kg, satisfaz 8,29% do consumo de Asi para um dia, caso ingira 2 porções esse valor sobe para os 16,57%. Estima-se portanto que para ultrapassar o limite de $PTWI_{diário_{Asi}} \approx 2,2 \mu\text{g/kg}$ peso corporal, portanto de 150μg, são necessárias comer mais de 12 porções de arroz branco por dia, o que equivale a mais de 1,32kg. Para um indivíduo com menos peso, o valor seria inferior, da mesma forma que para um indivíduo mais pesado seriam necessárias mais porções para superar o limite $PTWI_{diário_{Asi}}$.

Tabela 4.19 - % $PTWI_{diário_{mx}}$ de Arsénio inorgânico (Asi) através do consumo de arroz cozinhado

		Faixas de peso consideradas (Kg)				
Porções		≤ 50	> 50 ∧ ≤ 60	> 60 ∧ ≤ 70	> 70 ∧ ≤ 80	>80
0		-	-	-	-	-
% $PTWI_{diário_{mx}}$	1 - Porção Arroz Branco	[0 ; 11,61]] 11,61; 9,67]]9,67 ; 8,29]]8,29 ; 7,25]]7,25 ; ∞[
	2 - Porções Arroz Branco	[0 ; 23,21]]23,21 ; 19,33]]19,33 ; 16,57]]16,57 ; 14,50]]14,50 ; ∞[
		- Não calculado				

4.2.3.4. Percentagens totais de ingestão diária tolerável provisória – Análise dos casos

O cálculo das percentagens totais de ingestão diárias toleráveis provisórias, $\%PTWI_{diário}^{total}$, não seguiu os contornos anteriormente delineados. Nenhum dos casos, dos 9 determinados para análise, representados na Tabela 3.8, possuem dados suficientes para esse cálculo, por apresentarem resultados abaixo dos limites de quantificação, para um qualquer contaminante. Criou-se então a tabela, para melhor compreensão dos casos determinados por esta análise.

Tabela 4.20 – Alimentos considerados/não considerados em cada um dos contaminantes

	Arsénio Inorgânico	Cádmio	Chumbo
Sumos	X	X	✓
Néctares	✓	✓	X
Água Corrente/torneira	X	X	✓
Arroz	✓	X	X

Com este quadro é de imediato perceptível que o cálculo das percentagens totais no caso do Cd é exactamente igual ao cálculo considerado em cima, para os néctares, apresentado na Tabela 4.16. Tanto para o arsénio inorgânico como para o chumbo irão ser considerados dois tipos de alimentos. No caso do Asi, néctares e arroz, ao contrário do Pb que se conta com a ingestão de sumos e água corrente/torneira. Os casos finais foram então tratados e chegou-se à conclusão que através dos dados conseguidos só o perfil nº4 será possível determinar (Pb).

Para o perfil nº4 consegue-se calcular a percentagem de ingestão diária tolerável provisória, para o chumbo, através da fórmula (4.1):

$$\% PTWI_{diário Pb} = \%PTWI_{diário}^{bebida analisada} + \%PTWI_{diário}^{água} \quad (4.1)$$

Para o perfil nº4 a bebida analisada diz respeito a uma porção, 0,25g, de sumo; enquanto que a água corresponde a água corrente/torneira com uma porção de 0,75g. Para os cálculos foram utilizados os valores máximos registados. Usando novamente como exemplo um indivíduo com 70kg de peso corporal, calcula-se:

$$\% PTWI_{diário Pb} = 0,0013 + 0,00201$$

$$\% PTWI_{diário Pb} = 0,00331$$

Estima-se portanto que uma pessoa com 70kg de peso, ao consumir 1 porção de sumo e 1 porção de água por dia, apresenta quantidades de chumbo extremamente inferiores ao valor máximos estabelecidos pela OMS, somente 0,0033% do limite de ingestão diária tolerável provisória.

Optou-se pela representação gráfica, através da Figura 4.27, dos valores tabelas dos de $PTWI_{diário Pb}$ em comparação com os valores de obtidos de $PTWI_{diário Pb}$ para o perfil nº4. De acordo com os dados recolhidos expostos pela Tabela IV.2, em anexo, sabe-se que 32 indivíduos se encontram nesta situação, correspondendo a aproximadamente 6% dos alunos

questionados. As diferenças observadas entre os dois casos são brutais não representando assim perigo de contágio para os alunos.

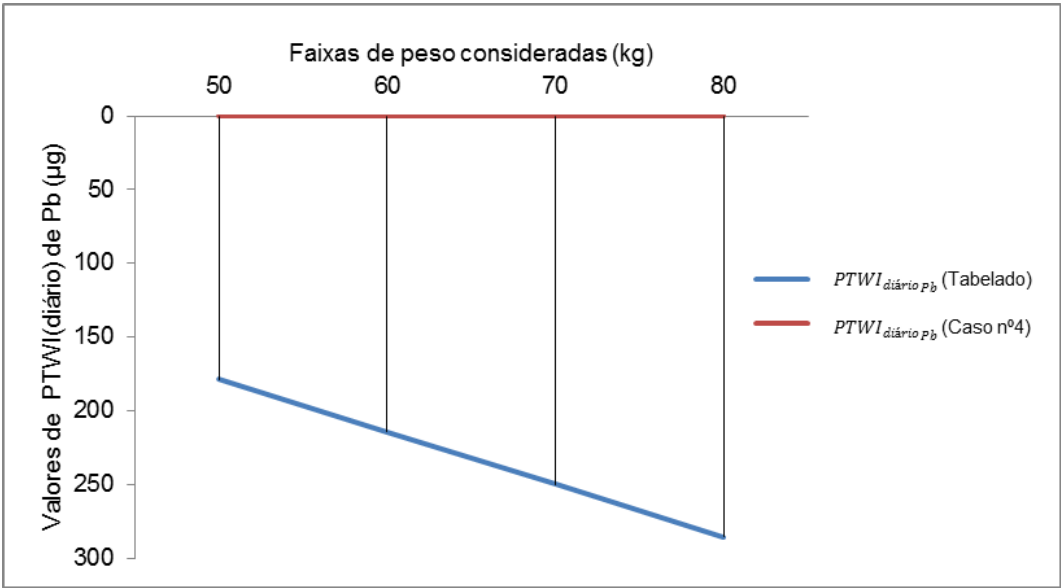


Figura 4.27 – Gráfico de comparação entre $PTWI_{diário Pb}$

De uma outra forma são apresentados os valores percentuais de ingestão diária tolerável provisória de chumbo, pelo consumo de uma porção de sumo e uma porção de água – perfil nº4, Tabela 4.21.

Os resultados apresentam uma relação inversamente proporcional. Indivíduos com maior peso encontram-se expostos a uma menor percentagem $\% PTWI_{diário Pb}$, por apresentarem valores de ingestão diária tolerável provisória mais elevados.

Tabela 4.21 – Percentagens de ingestão diária tolerável provisória de chumbo – Perfil nº4

	Faixas de peso consideradas (Kg)				
	≤ 50	$> 50 \wedge \leq 60$	$> 60 \wedge \leq 70$	$> 70 \wedge \leq 80$	> 80
1 - Sumo	[0 ; 0,00182]]0,00182 ; 0,00152]]0,00152 ; 0,00130]]0,00130 ; 0,00114]]0,00114 ; ∞ [
1 - Água	[0 ; 0,00281]]0,00281 ; 0,00234]]0,00234 ; 0,00201]]0,00201 ; 0,00176]]0,00176 ; ∞ [
Perfil nº4 (% $PTWI_{diário Pb}$)	[0 ; 0,00463]]0,00463 ; 0,00386]]0,00386 ; 0,00331]]0,00331 ; 0,0029]]0,0029 ; ∞ [

Assim indivíduos com menos de 50Kg apresentam-se expostos a uma percentagem máxima de 0,00463% enquanto que os indivíduos com pesos compreendidos entre os 70Kg e os 80Kg consomem somente entre 0,00331% e 0,0029% do limite diário de chumbo tolerável provisório.

5. Conclusões, melhorias e recomendações

5.1. Conclusões

O estudo da exposição a elementos tóxicos é de extrema importância uma vez que existem alimentos que apresentam níveis de toxicidade consideráveis. O arsénio, o cádmio e o chumbo são alguns desses elementos, ingeridos através da alimentação, podendo desenvolver efeitos nocivos no organismo humano. Sumos e néctares, água e arroz foram os alimentos considerados para os cálculos por serem aqueles que apresentar maiores teores de contaminação.

Com 23 amostras de sumos e néctares provenientes de diversos hipermercados da região de Lisboa, adquiridos em maio de 2014, foram analisados pelo Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge que posteriormente forneceu os valores para o estudo exploratório. O laboratório disponibilizou ainda valores de contaminantes referentes ao arroz agulha e carolino. Relativamente aos dados da água infelizmente não foram conseguidos dados relativos à água engarrafada, por outro lado, os valores de água corrente/torneira foram alcançados pela ERSAR que disponibiliza relatórios de controlo de qualidade das águas, por concelhos.

O questionário efectuado à população estudantil da FCT-UNL contou com a colaboração de quase 600 alunos. Após o tratamento de *outliers* onde foram criadas duas regras distintas reduziu o número de respostas para 532, posteriormente remetidas para análise. A análise revela, para além das questões iniciais de características e informações básicas dos indivíduos, os hábitos de consumo diários, nas últimas 24h, de cada aluno.

Assim e paralelamente ao desenvolvimento do questionário é realizado um estudo estatístico multivariado aos sumos e néctares. Para tal foram desenvolvidos três diferentes métodos de análise com base nos valores dos limites de quantificação de cada elemento. Para cada método utilizou-se a análise de componentes principais e a análise de *clusters*.

A análise PCA utilizou como variáveis os elementos químicos e agrupou de acordo com as similaridades existentes, quatro componentes em cada um dos métodos Tabela 5.1. Através das projecções das variáveis e dos casos no plano é perceptível a clara separação e néctares relativamente às suas composições químicas, existindo raras excepções.

Tabela 5.1 – Resultados obtidos na análise PCA, três métodos

	PC1	PC2	PC3	PC4
Método 1	Mg, Ca, P e K	Pb e Fe	Cu, Cd e Zn	As, Mn e Na
Método 2	Mg, Ca, P e K	Pb e Fe	Cu, Cd, Mn e Zn	As e Na
Método 3	Mg, Ca, P e K	Pb e Fe	Cu, Cd e Zn	As, Mn e Na

Em relação à análise HCA, que utilizou com medida de similaridade a distância euclidiana quadrática e como algoritmo de aglomeração o método *Ward* foram elaborados, novamente para os três métodos, dendrogramas que representam o afastamento de sumos e néctares. Os resultados obtidos foram exactamente iguais para qualquer das distâncias consideradas, em qualquer um dos três métodos e encontram-se representados na Tabela 5.2 O primeiro *cluster*

tem na sua composição todos os néctares, enquanto que o *cluster 3* é unicamente constituído por sumos. O *cluster 2* é somente constituído pelo sumo de uva orgânica por apresentar características únicas. Os sumos **S₆**, **S₈** e **S₉** encontram-se também no *cluster 1* diferindo dos restantes.

Tabela 5.2 - Resultados obtidos na análise HCA, três métodos (distância =100)

<i>Cluster 1</i>	<i>Cluster 2</i>	<i>Cluster 3</i>
S₆ S₈ S₉	S₁₁	S₁ S₂ S₃ S₄ S₅ S₇ S₁₀ S₁₃

A existência do sumo **S₆** no *cluster 1* despertou especial interesse. Sendo um sumo de laranja deveria supostamente pertencer ao *cluster 3* onde estão todos os restantes sumos de laranja. Assim, procedeu-se com uma análise univariada para estes sumos. Foram comparadas médias e verificados os pressupostos da ANOVA, aos elementos que permaneceram na estatística paramétrica aplicou-se o teste LSD, possibilitando determinar as diferenças entre os próprios sumos. Nos elementos que “reprovaram” no teste de *Levene* foram reencaminhados para análise não-paramétrica onde foram sujeito ao teste de *Kruskal-Wallis* (As, Fe, Zn e Na).

Foram calculados os níveis dos contaminantes (Asi, Cd e Pb) presentes na ingestão dos alimentos anteriormente referidos e concluiu-se que existem baixos níveis de toxicidade dos alimentos estudados. Comparando os valores obtidos com os limites estabelecidos pela OMS contacta-se uma diferença abrupta de valores. O arroz é dos alimentos reconhecidos maior portador de arsénio inorgânico, apresentando níveis alarmantes. Relativamente aos sumos/néctares e à água são raros os valores que se apresentam acima do limite de quantificação não possibilitando o cálculo dos *PTWI_{diário}*.

Por fim, conjugado a análise de questionários com a análise estatística desenvolveram-se casos para o cálculo de exposição aos contaminantes. Contudo a pouca expressividade dos valores permitiu somente cálculo do perfil nº4, para o chumbo. Constatou-se que os valores da percentagens de ingestão diária tolerável provisórias alcançados por este caso estão na ordem dos 0,00463% – 0,0029%.

5.2. Melhorias e recomendações

Tratando-se de um estudo exploratório existem diversos pontos que podem ser alterados e melhorados em trabalhos futuros, sendo as melhorias apresentadas por pontos.

Em primeiro lugar, as folhas de cálculo eram de difícil interpretação pelo que se tiveram de efectuar diversos reajustes, assim era conveniente um melhor tratamento dos dados na fase de recolha, facilitando o trabalho dos químicos investigadores que trabalham no laboratório como posteriormente as pessoas que iram pegar nos dados para os estudar de outra forma.

Relativamente ao questionário, uma elaboração mais cuidada. Esta foi das primeiras etapas a ser efectuada e talvez se deve-se guardar mais para o fim do projecto. Nem sempre um maior número de respostas se traduz numa melhor qualidade de respostas. Como sugestão o questionário poderá ser estruturado relativamente a hábitos semanais, uma vez que as organizações como a OMS e a EFSA, estipula valores toleráveis provisórios de ingestão semanais (PTWI).

Por último, e relativamente à temática da ingestão semanal diária provisória seria interessante a utilização do caso do arroz, por apresentar níveis de arsénio inorgânico relativamente altos. No caso particular deste estudo a pouca expressão dos valores obtidos simplificou os cálculos de exposição em demasia.

Bibliografia

- Almeida, M. M. B., Sousa, P. H. M. De, Fonseca, M. L., Magalhães, C. E. C., Lopes, M. D. F. G., & Lemos, T. L. G. De. (2009). Avaliação de macro e microminerais em frutas tropicais cultivadas no nordeste brasileiro. *Ciência E Tecnologia de Alimentos*.
- Anunciação, D., Leao, D., Jesus, R., & Ferreira, S. (2011). Use of Multivariate Analysis Techniques for Evaluation of Analytical Data—Determination of the Mineral Composition of Cabbage (*Brassica oleracea*). *Food Analytical Methods*, 4, 286–292.
- Ariyama, K., Shinozaki, M., & Kawasaki, A. (2012). Determination of the geographic origin of rice by chemometrics with strontium and lead isotope ratios and multielement concentrations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 1628–1634.
- Belitz, H.-D., Grosch, W., & Schieberle, P. (2009). *Food Chemistry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-540-69934-7 Leipzig.
- Bradley, T. (2007). *Essential Statistics for Economics, Business and Management*. (John Wiley & Sons, Ed.), ISBN-10: 0470850795 Chichester
- Chang, L., & Cockerham, L. (1994). *Basic Environmental Toxicology*. 4º Capítulo - *Toxic metals in the environment*, ISBN-10: 0849388511 Bosa Roca
- Chekri, R., Noël, L., Millour, S., Vastel, C., Kadar, A., Sirot, V., Guérin, T. (2012). Calcium, magnesium, sodium and potassium levels in foodstuffs from the second French Total Diet Study. *Journal of Food Composition and Analysis*.
- Comissão Europeia - Saúde Publica. (n.d.-a). Alimentação e actividade física. Consultado em Abril de 2015, em http://ec.europa.eu/health/nutrition_physical_activity/policy/index_pt.htm
- Comissão Europeia - Saúde Publica. (n.d.-b). Alimentação e actividade física. Consultado em Abril de 2015, em http://ec.europa.eu/health/nutrition_physical_activity/platform/index_pt.htm
- Comissão Europeia - Saúde Publica. (n.d.-c). Alimentação e actividade física. Consultado em Abril de 2015, em http://ec.europa.eu/health/nutrition_physical_activity/projects/index_pt.htm
- De Almeida, A., Elian, S., & Nobre, J. (2008). Modificações e alternativas aos testes de Levene e de Brown e Forsythe para igualdade de variâncias e médias. *Revista Colombiana de Estadística*, 31, 241–260.
- DGC, & DGS. (2014). Dia alimentar, completo equilibrado e variado. Consultado em Junho de 2015, em <http://nutrimento.pt/noticias/cartaz-porcoes-diarias-recomendadas-segundo-a-nova-roda-dos-alimentos/>
- Dias, P. (2010). Morrem 42 mil pessoas com cancro por ano em Portugal. *Grande Porto*.
- EFSA. (2009). Scientific Opinion on Arsenic in Food 1. *EFSA Journal*.
- EFSA. (2010a). Management of left-censored data in dietary exposure assessment of chemical substances. *European Food Safety Authority Journal*.

- EFSA. (2010b). Scientific Opinion on Lead in Food. *EFSA Journal*.
- EFSA, FAO, & WHO. (2011). JOINT GUIDANCE OF EFSA , FAO AND WHO Towards a harmonised Total Diet Study approach : a guidance document. *EFSA Journal*.
- ERSAR. (2013). ERSAR. Consultado em Junho de 2015, em <http://www.ersar.pt/website/ViewContent.aspx?GenericContentId=91&SubFolderPath=%5cRoot%5cContents%5cSitio%5cConsumidores%5cServicos%5cQualidadeAgua&Section=Consumidores&FolderPath=%5cRoot%5cContents%5cSitio%5cConsumidores%5cServicos>
- Fadigas, J., dos Santos, A., de Jesus, R., Lima, D., Fragoso, W., David, J., & Ferreira, S. (2010). Use of multivariate analysis techniques for the characterization of analytical results for the determination of the mineral composition of kale. *Microchemical Journal*, 96(2), 352–356.
- FAO. (2014). Países comprometem-se a combater a nutrição inadequada através de políticas e ações fortes. Consultado em Março de 2015, em <http://www.fao.org/news/story/pt/item/266634/icode/>
- Food Safety, A. of I. (2011). Report on a Total Diet Study carried out by the Food Safety Authority of Ireland in the period 2001 – 2005.
- FoodDrinkEurope. (n.d.). Modelos de doses de referência. Consultado em Abril de 2015, em <http://referenceintakes.eu/pt/reference-templates.html>
- Ghiglione, R., & Matalon, B. (1997). *O inquérito : teoria e prática*. (Oeiras: Celta Editora, Ed.), ISBN 972-802-770-2 Oeiras
- Hair, J., Black, W., Babin, B., Anderson, R., & Tatham, R. (2006). *Multivariate Data Analysis* (6ª edição). Prentice Hall, ISBN-10: 0130329290 Upper Saddle River
- Hill, M., & Hill, A. (2005). *Investigação por questionário*. (Edições Sílabo, Ed.), ISBN: 972-618-273-5. Lisboa.
- IHS. (n.d.). Instituto Hidratação e Saúde. Consultado em Abril de 2015, em http://www.ihs.pt/hid_importancia.php
- IHS. (2009). DESIDRATAÇÃO E ALTERAÇÕES Conselho Científico do Instituto de Hidratação e Saúde, 1–5.
- INSA. (2010a). Alimentação e Nutrição. Consultado em Março de 2015, em <http://www.insa.pt/sites/INSA/Portugues/AreasCientificas/AlimentNutricao/Paginas/inicio.a.spx>
- INSA. (2010b). INSA. Consultado em Março de 2015, em <http://www.insa.pt/SITES/INSA/PORTUGUES/QUEMSOMOS/Paginas/INSA.aspx>
- Klaassen, C. (Ed.). (2001). *Casarett & Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons* (6ª ed.). McGraw-Hill Education, ISBN-10: 0071347216. Nova Iorque.
- Kumar, N., Bansal, A., Sarma, G. S., & Rawal, R. (2014). Chemometrics tools used in analytical chemistry: An overview. *Talanta*, 123, 186–199.
- Lima, D., Santos, A., Araujo, R., Scarminio, I., Bruns, R., & Ferreira, S. (2010). Principal component analysis and hierarchical cluster analysis for homogeneity evaluation during

- the preparation of a wheat flour laboratory reference material for inorganic analysis. *Microchemical Journal*, 95(2), 222–226.
- Marcelo, M., Martins, C., Pozebon, D., Dressler, V., & Ferrão, M. (2014). Classification of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) according to the country of origin based on element concentrations. *Microchemical Journal*, 117, 164–171.
- Maroco, J. (2003). *Análise Estatística - Com utilização do SPSS*. (M. Robalo, Ed.) (2ª Edição.). Lisboa: Edições Sílabo, Lda.
- Moreira, A. C. (2007). Comparação da Análise de Componentes Principais e da CATPCA na Avaliação da Satisfação do Passageiro de uma Transportadora Aérea. *Investigação Operacional*, 27, 165-178
- Nascimento, I., Jesus, R., Santos, W., Souza, A., Fragoso, W., & Reis, P. (2010). Determination of the mineral composition of fresh bovine milk from the milk-producing areas located in the State of Sergipe in Brazil and evaluation employing exploratory analysis. *Microchemical Journal*, 96(1), 37–41.
- Orecchio, S., Amorello, D., Raso, M., Barreca, S., Lino, C., & Di Gaudio, F. (2014). Determination of trace elements in gluten-free food for celiac people by ICP-MS. *Microchemical Journal*, 116, 163–172.
- Pereira, P., Freitas, C., Chaves, C., Estevão, B., Pelloso, D., Tessaro, A., ... Hioka, N. (2014). A quimiometria nos cursos de graduação em química: Proposta do uso da análise multivariada na determinação de pKa, 37(8), 1417–1425.
- Pereira, Z., & Requeijo, J. (2012). *Qualidade: Planeamento e controlo estatístico de processos* (FFCT - Fun.). Caparica
- Pojić, M., Spasojević, N., & Atlas, M. (2013). Chemometric Approach to Characterization of Flour Mill Streams: Chemical and Rheological Properties. *Food and Bioprocess Technology*, 7, 1298–1309.
- PROBEB. (2013). Boas Práticas. Consultado em Março de 2015, em <http://probeb.pt/conteudo/Boas-Pr%C3%A1ticas/-/101>
- PROBEB. (2014a). Bebidas refrescantes não alcóolicas: Consumo por habitante em Portugal continua um dos mais baixos na UE. Consultado em Março de 2015, em <http://probeb.pt/noticias/BEBIDAS-REFRESCANTES-NÃO-ALCOÓLICAS:-CONSUMO-POR-HABITANTE-EM-PORTUGAL-CONTINUA-UM-DOS-MAIS-BAIXOS-NA-UE/-/241>
- PROBEB. (2014b). Mercado e Estatísticas, Portugal. Consultado em Março de 2015, em <http://www.probeb.pt/conteudo/Portugal/-/47>
- PROBEB. (2014c). Mercado e Estatísticas, União Europeia. Consultado em Março de 2013, em <http://www.probeb.pt/conteudo/Uni%C3%A3o-Europeia/-/48>
- Reddy, T. A. (2011). *Applied Data Analysis and Modeling for Energy Engineers and Scientists*. (Springer, Ed.) (1ª ed.), ISBN 978-1-4419-9613-8. Springer.
- Reis, E. (1998). *Estatística Descritiva* (4ª Edição.). Edições Sílabo, Lda, ISBN: 972-618-174-7. Lisboa.
- Ribani, M., Grespan Bottoli, C. B., Collins, C. H., Fontes Jardim, I. C. S., & Costa Melo, L. F. (2004). Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, 27, nº 5, 771-780.

- Santos, A., Lima, J., Anunciação, D., Souza, A., Santos, D., & Matos, G. (2013). Determination and Evaluation Employing Multivariate Analysis of the Mineral Composition of Broccoli (Brassica oleracea L. var. Italica). *Food Analytical Methods*, 6, 745–752.
- Santos, W., Castro, J., Bezerra, M., Fernandes, A., Ferreira, S., & Korn, M. (2009). Application of multivariate optimization in the development of an ultrasound-assisted extraction procedure for multielemental determination in bean seeds samples using ICP OES. *Microchemical Journal*, 91(2), 153–158.
- Sarstedt, Marko; Mooi, E. (2014). *A Concise Guide to Market Research The Process, Data, and Methods Using IBM SPSS Statistics. A Concise Guide to Market Research* (2nd ed.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Consultado em Maio de 2015, em <http://www.guide-market-research.com/>
- Schmitz, B. de A. S. (2007). *Cadernos de Atenção Básica: Carências de Micronutrientes / Ministério da Saúde, Unicef*. (M. da S. Unicef, Ed.). Brasil.
- Smolin, L. A., & Grosvenor, M. B. (2010). *Nutrition: Science and Applications with Booklet package*. Wiley, ISBN-10: 0470223030 Nova Jersey
- Spiegel, M. R. (1993). *Estatística* (3ª ed.). MAKRON Books do Brasil Editora Ltda. Editora McGraw-Hill Ltda, ISBN 8534601208. São Paulo.
- StatSoft, Inc. Tulsa, O. S. (2013). Electronic Statistics Textbook. Consultado em Maio de 2015, em <http://www.statsoft.com/Textbook>
- Tokaloğlu, Ş. (2012). Determination of trace elements in commonly consumed medicinal herbs by ICP-MS and multivariate analysis. *Food Chemistry*, 134, 2504–2508.
- WHO. (2010). Exposure to cadmium: a major public health concern. Consultado em Abril de 2015, em <http://www.who.int/ipcs/features/cadmium.pdf>
- WHO. (2012). Arsenic. Consultado em Abril de 2015, em <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/en/>
- WHO. (2014). Lead poisoning and health. Consultado em Abril de 2015, em <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs379/en/>
- WHO, & FAO. (2003). Joint FAO/WHO expert committee on food additives. Sixty-first meeting. Summary and conclusions.
- WHO, & FAO. (2014). Second international conference on nutrition. Consultado em Abril de 2015, em <http://www.fao.org/3/a-ml542e.pdf>

Anexos

I. Anexo – Estudo exploratório

Inquérito realizado no estudo preliminar

Estudo exploratório sobre hábitos de consumo - FCT/UNL

O presente questionário visa a recolha de dados sobre o consumo de um conjunto específico de alimentos por parte da população estudantil da FCT-UNL. Ao responderes estás a contribuir para avaliar a exposição dos alunos da FCT-UNL a um conjunto de contaminantes químicos eventualmente presentes nos sumos, águas e arroz.

Os dados irão integrar um estudo exploratório a incluir na dissertação de mestrado da Cátia Guedes, aluna do curso de Engenharia e Gestão Industrial da FCT-UNL, em colaboração com o Departamento de Alimentação e Nutrição do Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge (INSA).

Antecipadamente agradeço a tua participação no inquérito, cuja duração não deverá exceder 2 a 3 minutos.

Mais uma vez obrigada,

Cátia Guedes



1. **Sexo?**

Mark only one oval.

- ☐ M
☐ F

2. **Idade?**

.....

3. **Peso? (kg)**

.....

4. **Nas últimas 24h consumiu algum sumo ou néctar? Indique qual ou quais os sabores escolhidos. Caso contrário indique que não consumiu.**

Check all that apply.

- ☐ Não consumi.
- ☐ Sumo de Laranja
- ☐ Sumo de Uva
- ☐ Sumo de Pêra
- ☐ Sumo de Ananás
- ☐ Sumo de Maça
- ☐ Sumo de Pêssego, Maça e Uva

- ☐ Néctar de Laranja
- ☐ Néctar de Manga
- ☐ Néctar de Maracujá
- ☐ Néctar de Pêssego
- ☐ Néctar Manga - Laranja
- ☐ Néctar Ananás Coco
- ☐ Other:

5. **Indique ainda qual ou quais as marcas dos sumos ingeridos, nas ultimas 24h.**

.....

6. **Ainda em relação aos sumos, quais são as suas preferências de consumo?**

Check all that apply.

- ☐ Normal
- ☐ Light
- ☐ Nectares
- ☐ Sumos gaseificados

7. **Caso tenha o de hábito consumir mais sumo numa determinada estação do ano, indique qual ou quais.**

Check all that apply.

- ☐ Primavera
- ☐ Verão
- ☐ Outono
- ☐ Inverno

8. Nas últimas 24h no que diz respeito ao consumo de água, quais foram suas preferências?

Check all that apply.

- ☐ Corrente (da torneira)
☐ Engarrafada (Sem gás)
☐ Engarrafada (Gaseificada)

9. Qual a quantidade de água que costuma consumir, tendo em conta as estações do ano? Estação quente e estação fria.

Indique 1 opção por estação.

Check all that apply.

- ☐ <0,5L (Estação fria)
☐ 0,5L - 1L (Estação fria)
☐ 1L - 1,5L (Estação fria)
☐ >1,5L (Estação fria)
☐ <0,5L (Estação quente)
☐ 0,5L - 1L (Estação quente)
☐ 1L - 1,5L (Estação quente)
☐ >1,5L (Estação quente)

10. Nas últimas 24h consumiu arroz? Branco ou Integral? Uma ou duas porções?

1 Porção - Almoço OU Jantar; 2 Porções - Almoço E Jantar

Mark only one oval.

- ☐ Não consumi.
☐ Arroz Branco - 1 Porção
☐ Arroz Branco - 2 Porções
☐ Arroz Integral - 1 Porção
☐ Arroz Integral - 2 Porções
☐ Arroz Branco - 1 Porção; Arroz Integral - 1 Porção

Figura I.1 – Inquérito realizado no estudo preliminar

Resultados obtidos no estudo preliminar

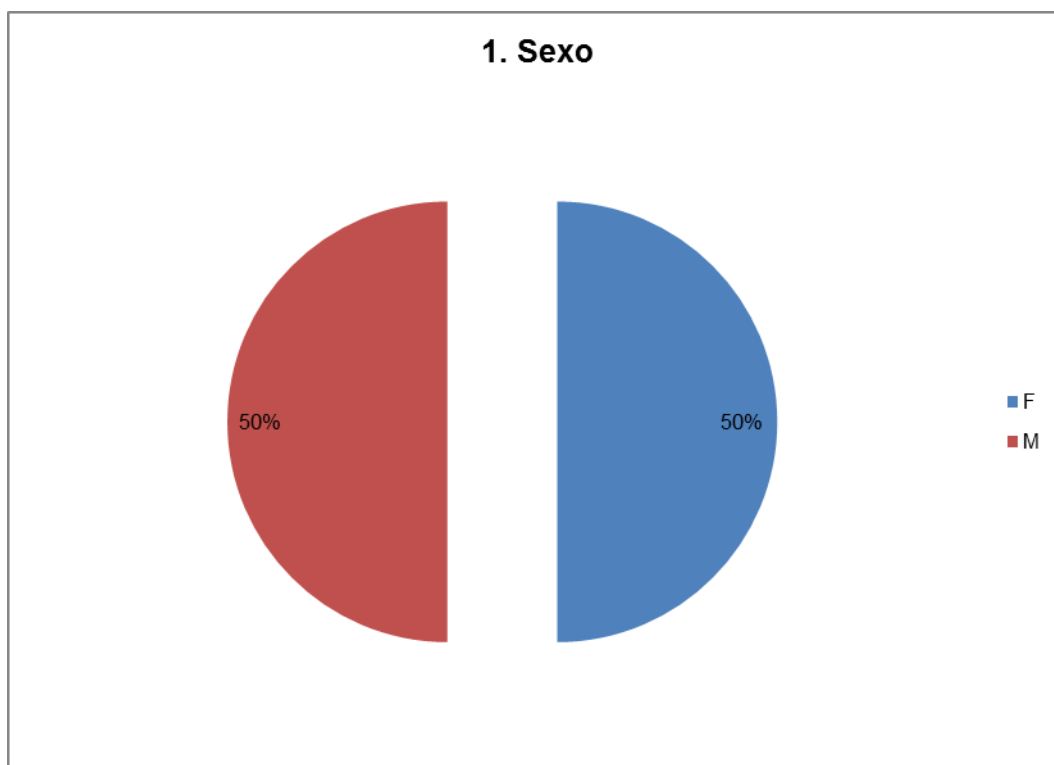


Figura I.2 - Género dos alunos inquiridos no teste preliminar

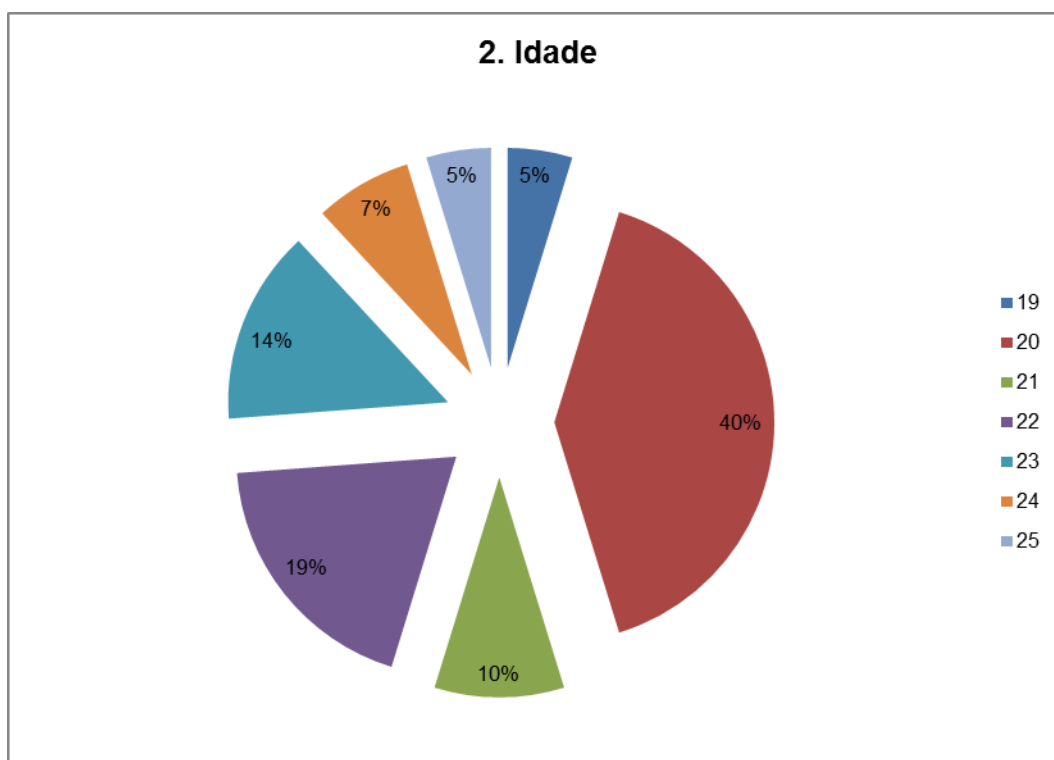


Figura I.3 – Idade dos alunos inquiridos no teste preliminar

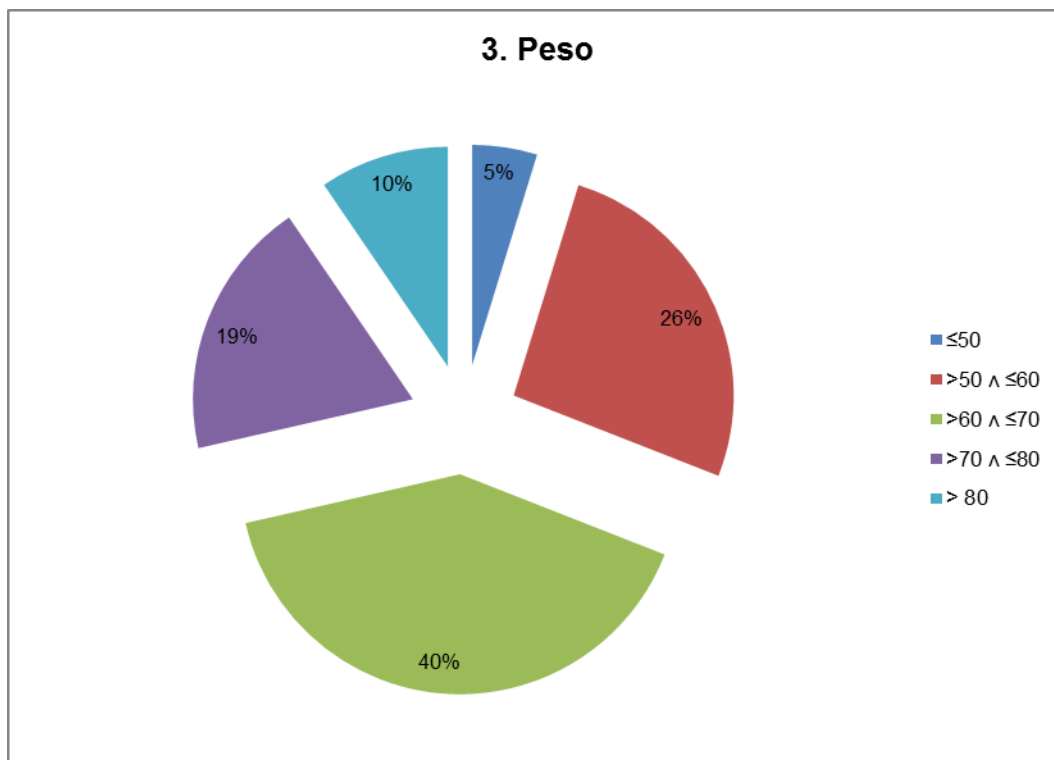


Figura I.4 – Peso dos alunos inquiridos no teste preliminar (Kg)

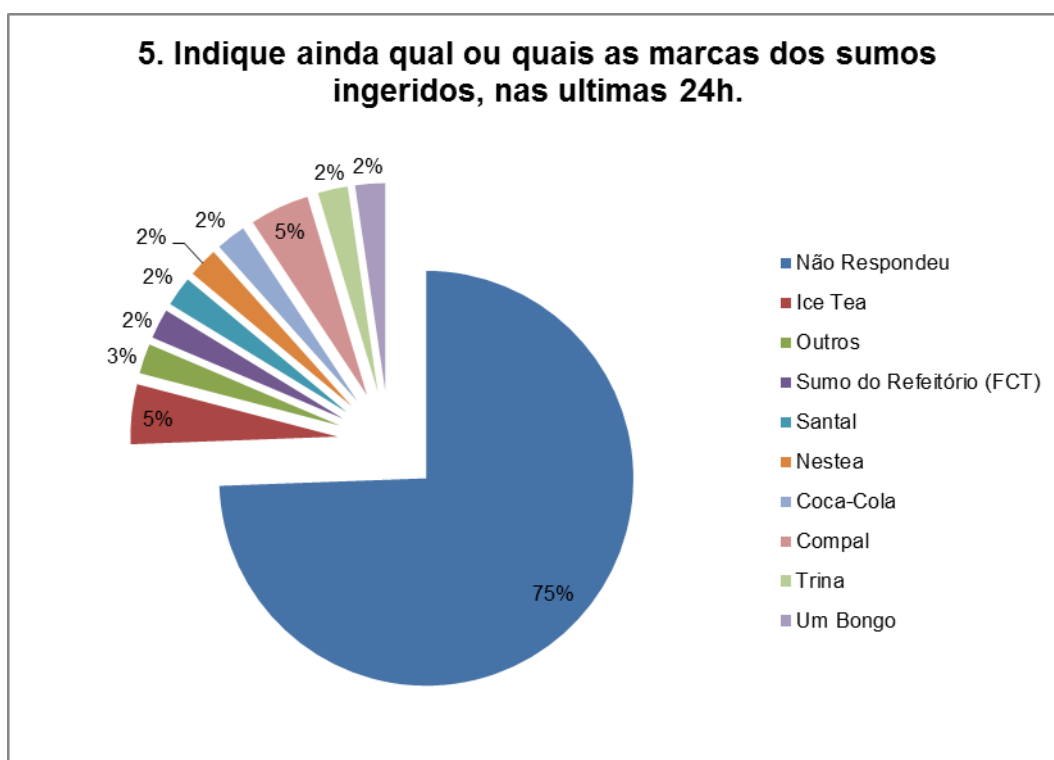


Figura I.5 – Marcas de sumos ingeridas pelos alunos inquiridos no teste preliminar (ultimas 24h)

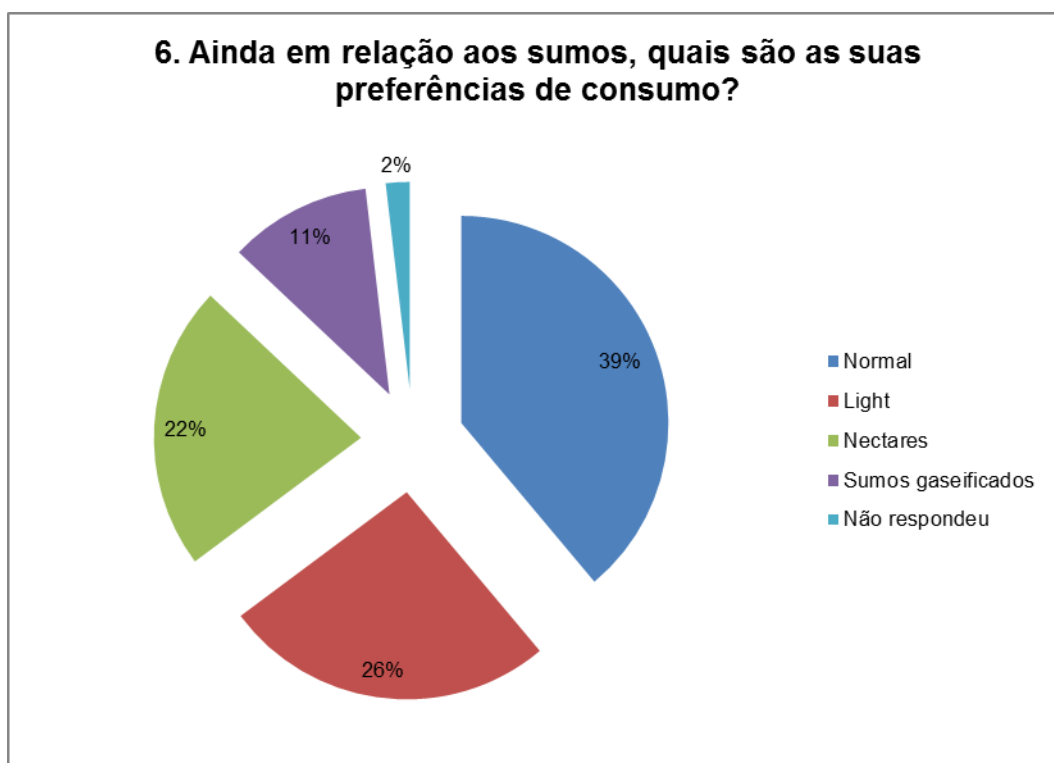


Figura I.6 – Preferências de consumo dos alunos inquiridos no teste preliminar

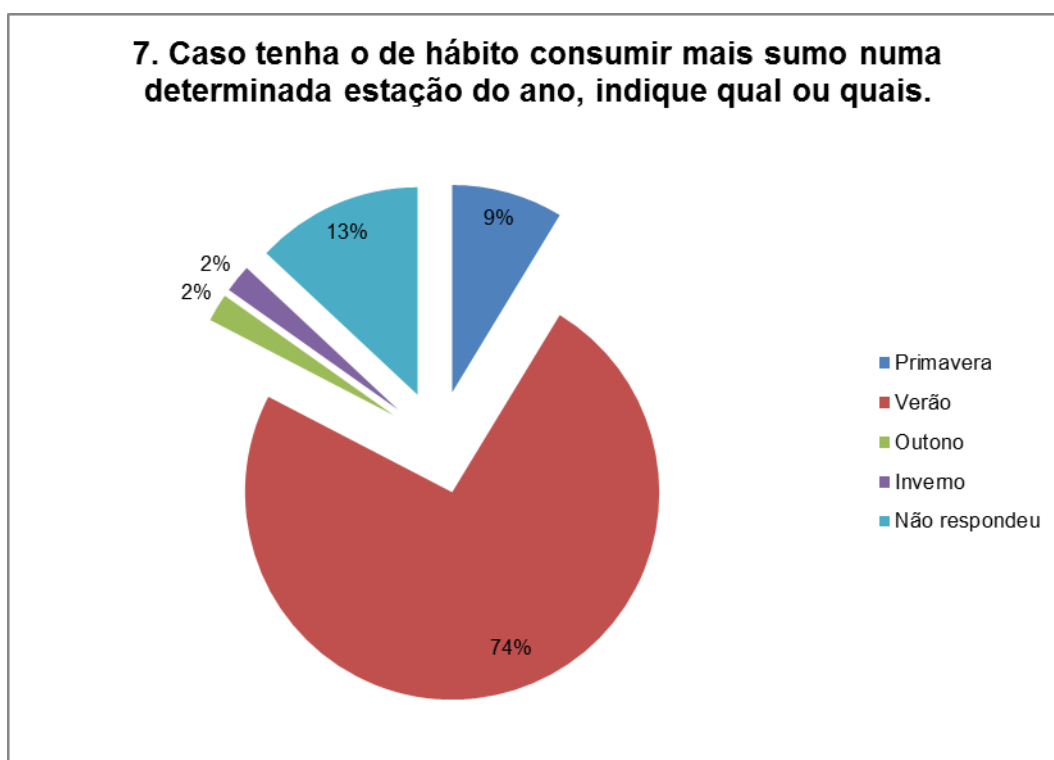


Figura I.7 – Hábitos de consumo de sumos conforme a estação do ano dos alunos inquiridos no teste preliminar

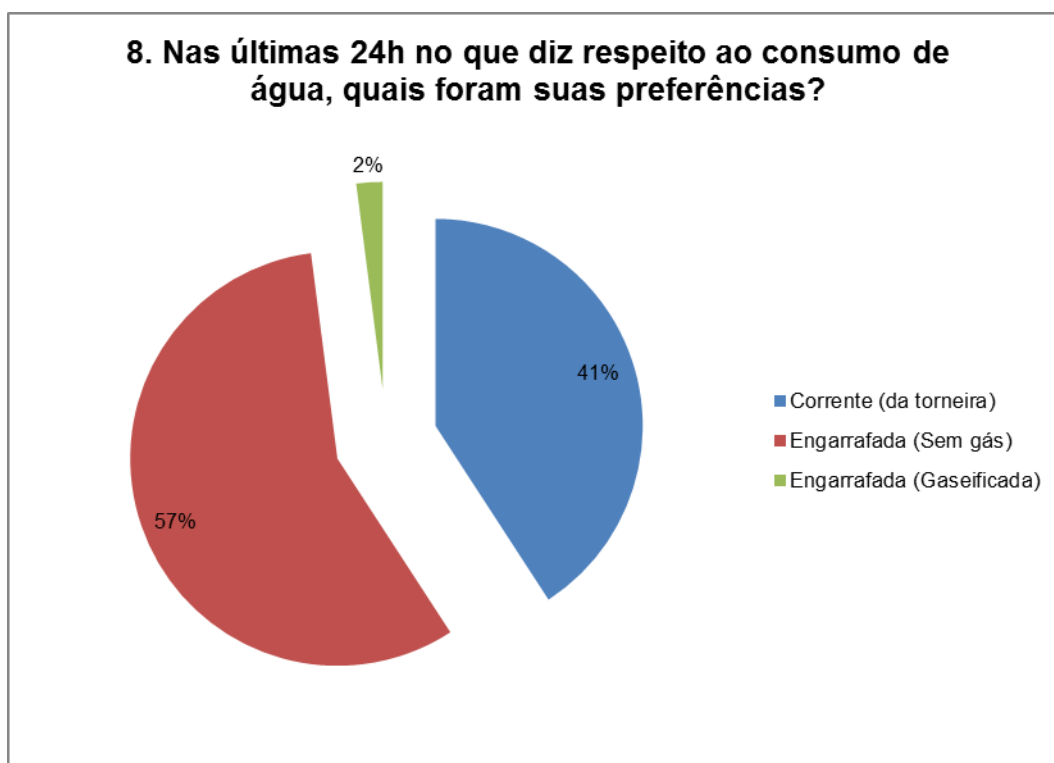


Figura I.8 – Consumo de água dos alunos inquiridos no teste preliminar (ultimas 24h)

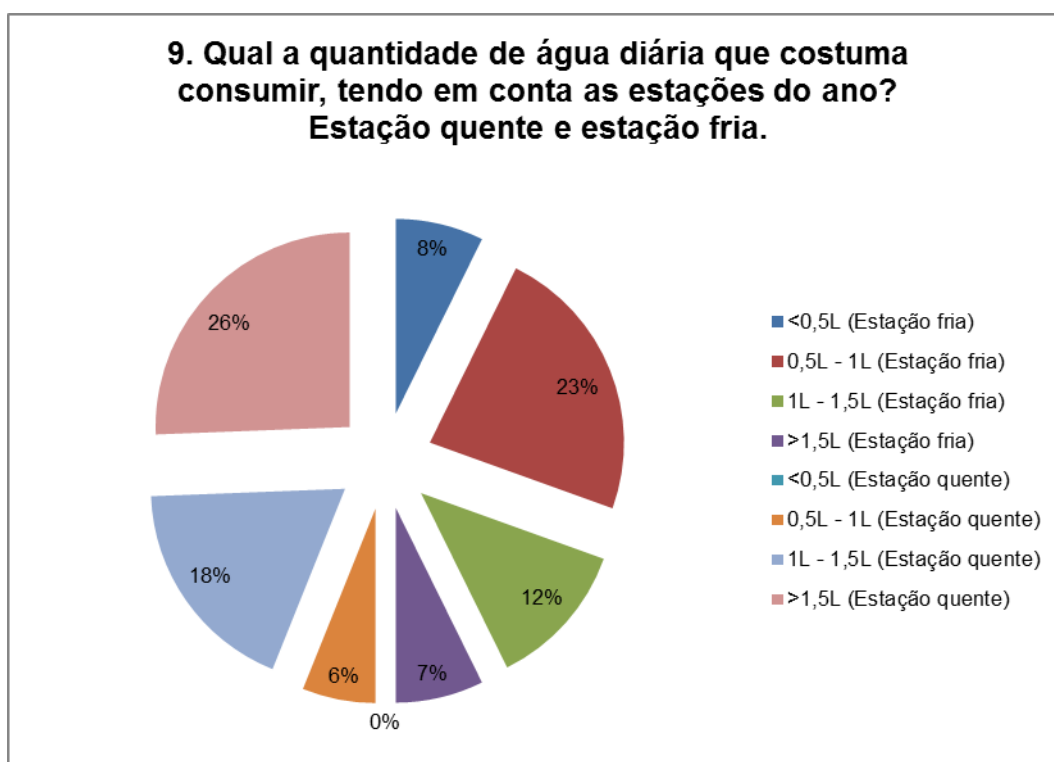


Figura I.9 – Quantidades diárias do consumo de água dos alunos inquiridos no teste preliminar, conforme as estações do ano.

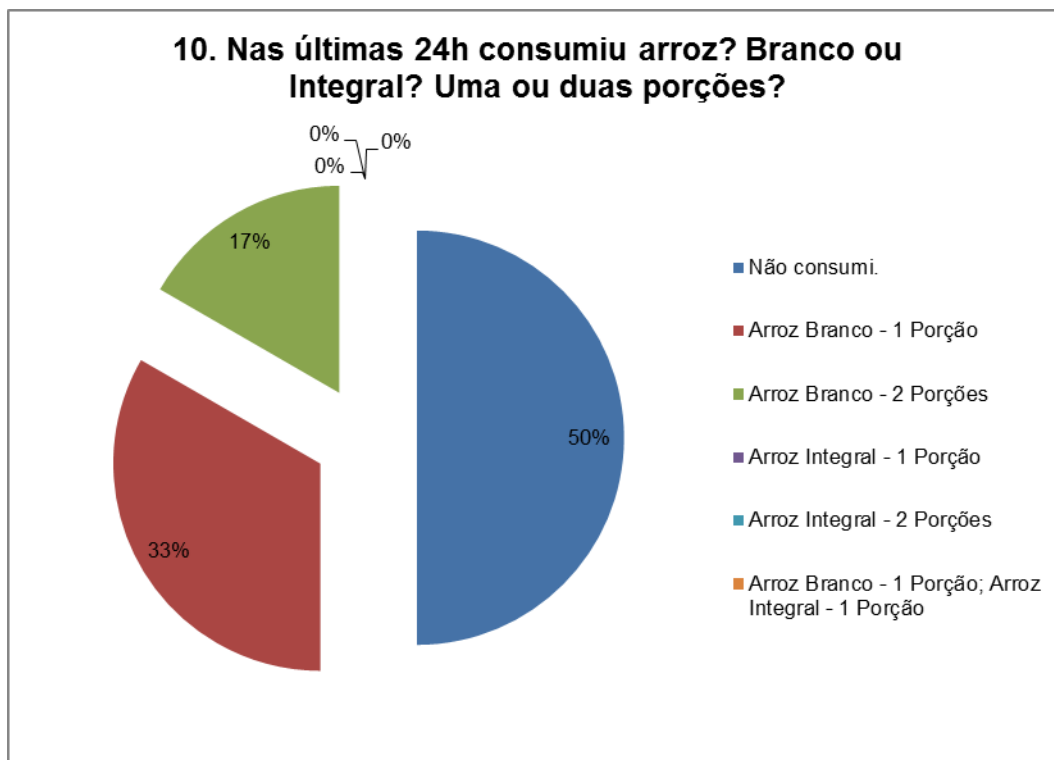


Figura I.10 – Consumos de arroz dos alunos inquiridos no teste preliminar (ultimas 24h)

Inquérito realizado como questionário final

Estudo exploratório sobre hábitos de consumo - FCT/UNL

O presente questionário visa a recolha de dados sobre o consumo de um conjunto específico de alimentos por parte da população estudantil da FCT-UNL. Ao responderes estás a contribuir para avaliar a exposição dos alunos da FCT-UNL a um conjunto de contaminantes químicos eventualmente presentes nos sumos, águas e arroz.

Os dados irão integrar um estudo exploratório a incluir na dissertação de mestrado da Cátia Guedes, aluna do curso de Engenharia e Gestão Industrial da FCT-UNL, em colaboração com o Departamento de Alimentação e Nutrição do Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge (INSA).

Antecipadamente agradeço a tua participação no inquérito, cuja duração não deverá exceder 2 a 3 minutos.

Mais uma vez obrigada,

Cátia Guedes



1. **Sexo?**

Mark only one oval.

- ☐ M
☐ F

2. **Idade?**

.....

3. **Peso? (Kg)**

.....

4. Nas últimas 24h consumiu algum sumo ou néctar? Indique qual ou quais os sabores escolhidos. Caso contrário indique que não consumiu.

Mark only one oval.

- ☐ Sumo de Laranja
- ☐ Sumo de Uva
- ☐ Sumo de Pêra
- ☐ Sumo de Ananás
- ☐ Sumo de Maça
- ☐ Sumo de Pêssego, Maça e Uva
- ☐ Néctar de Laranja
- ☐ Néctar de Manga

- ☐ Néctar de Maracujá
- ☐ Néctar de Pêssego
- ☐ Néctar Manga - Laranja
- ☐ Néctar Ananás Coco
- ☐ Não consumi
- ☐ Other:

5. Indique ainda qual ou quais as marcas dos sumos ingeridos, nas ultimas 24h.

.....

6. Ainda em relação aos sumos, quais são as suas preferências de consumo?

Mark only one oval.

- ☐ Normal
- ☐ Néctares
- ☐ Sumos gaseificados
- ☐ Não tenho qualquer preferência
- ☐ Other:

7. Caso tenha o de hábito consumir mais sumo numa determinada estação do ano, indique qual ou quais.

Mark only one oval.

- ☐ Primavera
- ☐ Verão
- ☐ Outono
- ☐ Inverno
- ☐ Consumo idêntico, independente da estação do ano

8. Nas últimas 24h no que diz respeito ao consumo de água, quais foram suas preferências? Caso contrário indique que não consumiu.

Mark only one oval.

- ☐ Corrente (da torneira)
- ☐ Engarrafada (Sem gás)
- ☐ Engarrafada (Gaseificada)
- ☐ Não consumi

9. Qual a quantidade de água que costuma consumir diariamente na ESTAÇÃO FRIA?

Mark only one oval.

- ☐ <0,5L
- ☐ 0,5L - 1L
- ☐ 1L - 1,5L
- ☐ >1,5L

10. Qual a quantidade de água que costuma consumir diariamente na ESTAÇÃO QUENTE?

Mark only one oval.

- ☐ <0,5L
- ☐ 0,5L - 1L
- ☐ 1L - 1,5L
- ☐ >1,5L

11. Nas últimas 24h consumiu arroz? Branco ou Integral? Uma ou duas porções? Caso contrário indique que não consumiu.

1 Porção - Almoço OU Jantar; 2 Porções - Almoço E Jantar

Mark only one oval.

- ☐ Arroz Branco - 1 Porção
- ☐ Arroz Branco - 2 Porções
- ☐ Arroz Integral - 1 Porção
- ☐ Arroz Integral - 2 Porções
- ☐ Arroz Branco - 1 Porção; Arroz Integral - 1 Porção
- ☐ Não consumi.

Figura I.11 – Inquérito realizado no questionário final

II. Anexo – Análise Estatística

Tabela II.1 – Tabela de correspondência simbólica

Sumo/Néctar	Sabor	Simbologia 1	Simbologia 2
Sumo	Laranja	OJ1	S1
		OJ2	S2
		OJ5	S3
		OJ4	S4
		OJ11	S5
		OJ22	S6
		OJ8	S7
	Maça	AJ6	S8
		AJ3	S9
	Ananás	PiJ12	S10
	Uva (Orgânica)	OGJ	S11
	Pêra	PeJ7	S12
	Pêssego, Maça e Uva	PAGJ10	S13
Néctar	Manga, Laranja	OMN9	N1
		OMN21	N2
	Laranja	ON14	N3
		ON24	N4
	Pêssego	PeN16	N5
		PeN23	N6
	Manga	MN17	N7
	Maracujá	PFN18	N8
		PFN13	N9
	Ananás, Coco	PCN15	N10

Tabelas de recolha de dados de sumos e néctares por diferentes elementos.

Tabela II.2 – Tabelas de dados recolhidos, sumos e néctares em µg/L (n=3)

	Elementos						
	Cu	As	Cd	Pb	Mn	Fe	Zn
OJ1	403 ± 6,66	3,46 ± 0,128	0,032 ± 0,054	0,175 ± 0,135	284 ± 6,25	768 ± 70,9	303 ± 37,2
OJ2	262 ± 19,4	0,333 ± 0,058	-0,008 ± 0,006	0,710 ± 0,117	216 ± 2,90	688 ± 25,3	248 ± 6,01
OJ5	336 ± 17,9	0,436 ± 0,117	-0,016 ± 0,010	0,050 ± 0,030	146 ± 0,777	530 ± 54,2	31,7 ± 1,81
OJ4	319 ± 3,29	0,470 ± 0,140	0,028 ± 0,022	0,204 ± 0,120	291 ± 2,54	912 ± 14,0	321 ± 21,9
OJ11	309 ± 5,56	0,178 ± 0,114	0,015 ± 0,017	0,122 ± 0,033	333 ± 2,70	714 ± 32,8	297 ± 2,55
OJ22	119 ± 2,40	1,30 ± 0,116	0,072 ± 0,019	0,636 ± 0,060	218 ± 4,10	368 ± 11,1	185 ± 5,55
OGJ	19,5 ± 0,848	2,78 ± 0,176	-0,006 ± 0,013	13,0 ± 0,499	952 ± 5,16	8977 ± 31,7	511 ± 3,39
AJ6	79,0 ± 0,152	2,81 ± 0,237	-0,111 ± 0,003	0,047 ± 0,006	269 ± 1,11	203 ± 1,68	130 ± 6,88
PeJ7	514 ± 3,69	2,04 ± 0,050	0,684 ± 0,039	0,367 ± 0,058	353 ± 3,95	588 ± 9,19	738 ± 12,9
PIJ12	592 ± 41,2	0,869 ± 0,298	0,894 ± 0,081	0,728 ± 0,132	14271 ± 254	1714 ± 34,8	996 ± 12,0
OJ8	257 ± 25,0	0,164 ± 0,132	0,129 ± 0,009	-0,142 ± 0,022	255 ± 3,30	661 ± 9,30	234 ± 4,87
OMN9	149 ± 4,65	0,473 ± 0,263	0,500 ± 0,020	-0,143 ± 0,017	146 ± 3,58	335 ± 16,6	165 ± 12,2
PeN16	326 ± 21,2	5,88 ± 0,138	0,498 ± 0,007	0,174 ± 0,042	237 ± 1,42	556 ± 16,8	311 ± 4,64
ON14	202 ± 16,6	0,704 ± 0,082	0,088 ± 0,012	0,108 ± 0,025	155 ± 1,06	500 ± 3,87	164 ± 3,76
PCN15	192 ± 6,83	2,67 ± 0,153	0,240 ± 0,015	0,447 ± 0,039	9343 ± 31,1	714 ± 14,8	438 ± 6,36
OMN21	173 ± 4,40	3,60 ± 0,100	0,040 ± 0,023	-0,016 ± 0,015	299 ± 1,88	308 ± 54,0	155 ± 6,79
PFN13	188 ± 8,37	0,503 ± 0,143	1,45 ± 0,099	0,742 ± 0,081	142 ± 1,40	581 ± 15,8	479 ± 11,3
MN17	194 ± 10,6	1,15 ± 0,253	0,936 ± 0,056	1,04 ± 0,026	377 ± 1,19	327 ± 2,14	176 ± 4,59
PFN18	219 ± 12,7	3,60 ± 0,100	3,19 ± 0,267	1,52 ± 0,876	243 ± 1,61	806 ± 7,94	502 ± 5,55
PeN23	412 ± 7,74	2,90 ± 0,233	0,426 ± 0,046	0,212 ± 0,031	166 ± 0,773	463 ± 12,6	344 ± 2,82
ON24	138 ± 7,49	3,67 ± 0,047	-0,035 ± 0,005	-0,026 ± 0,010	117 ± 0,344	317 ± 7,05	121 ± 0,923
AJ3	69,8 ± 5,92	0,958 ± 0,134	0,275 ± 0,022	1,22 ± 0,081	361 ± 0,880	580 ± 108	106 ± 3,69
PAGJ10	359 ± 5,70	2,29 ± 0,074	0,180 ± 0,003	2,86 ± 0,074	400 ± 2,36	2569 ± 51,8	515 ± 8,49

S u m o s / N é c t a r e s

Tabela II.3 – Tabelas de dados recolhidos, sumos e néctares em mg/L (n=3)

	Elementos				
	Mg	Ca	P	Na	K
OJ1	91,3 ± 1,58	99,6 ± 1,76	153 ± 1,47	32,2 ± 0,657	1795 ± 30,4
OJ2	78,6 ± 0,764	84,7 ± 1,31	143 ± 2,19	35,2 ± 0,382	1620 ± 21,4
OJ5	81,8 ± 0,553	90,8 ± 0,303	142 ± 0,346	9,45 ± 0,113	1570 ± 14,5
OJ4	91,4 ± 2,14	118 ± 1,82	171 ± 0,489	14,3 ± 0,313	1864 ± 5,28
OJ11	79,9 ± 0,332	84 ± 0,399	165 ± 1,38	15,2 ± 0,07	1768 ± 24,9
OJ22	50,5 ± 0,736	49,6 ± 1,12	89,5 ± 1,5	11,1 ± 0,186	1170 ± 9,3
OGJ	91 ± 1,34	210 ± 2,51	93,6 ± 1,02	26,7 ± 0,327	669 ± 6,94
AJ6	31,3 ± 0,307	81,3 ± 0,305	62,1 ± 0,312	37,4 ± 0,31	922 ± 37,6
PeJ7	54,9 ± 0,844	99,6 ± 1,41	89,7 ± 1,44	75,2 ± 1,12	1213 ± 11,3
PiJ12	125 ± 1,48	134 ± 1,98	90,8 ± 1,65	9,43 ± 0,152	1511 ± 40,4
OJ8	87,4 ± 1,42	91,1 ± 1,11	142 ± 1,47	14,3 ± 0,035	1452 ± 15,7
OMN9	43,7 ± 0,97	78,6 ± 1,46	68,9 ± 1,21	4 ± 0,068	810 ± 15,7
PeN16	34,9 ± 0,37	19,1 ± 0,06	96,8 ± 0,368	15,1 ± 0,215	876 ± 7,38
ON14	54,2 ± 0,07	74,1 ± 0,262	93,2 ± 0,436	6,34 ± 0,07	986 ± 10,9
PCN15	74,7 ± 0,251	72,8 ± 0,235	43,3 ± 0,213	31,2 ± 0,078	702 ± 8,78
OMN21	39,9 ± 0,375	34,3 ± 0,348	50,3 ± 0,143	28,9 ± 0,327	520 ± 5,91
PFN13	27,9 ± 0,146	9,65 ± 0,177	44,8 ± 0,475	12,3 ± 0,192	650 ± 1,44
MN17	44 ± 0,259	83,3 ± 0,425	34,4 ± 0,19	30,7 ± 0,158	463 ± 7,17
PFN18	31,7 ± 0,257	15,9 ± 0,132	50 ± 0,343	42 ± 0,299	581 ± 12,3
PeN23	27 ± 0,353	37,7 ± 0,269	44,6 ± 0,163	26,8 ± 0,352	499 ± 9,97
ON24	45 ± 0,295	45,9 ± 0,092	81,2 ± 0,226	28,3 ± 0,079	823 ± 65,4
AJ3	36,7 ± 0,22	35,2 ± 0,066	58,4 ± 0,198	16,3 ± 0,014	989 ± 26,6
PAGJ10	56,1 ± 0,796	76,9 ± 2,62	112 ± 0,678	21,8 ± 0,357	1186 ± 21,3

S u m o s / N é c t a r e s

Tabelas de dados de sumos e néctares – diferentes métodos

Tabela II.4 – Tabela correspondente ao método 1, dados tratados. (µg/L e *mg/L)

	Elementos											
	Cu	As	Cd	Pb	Mn	Fe	Zn	Mg (*)	Ca (*)	P (*)	Na (*)	K (*)
OJ1	402,9	3,456	0,000	0,000	0,000	283,9	767,8	302,8	91,28	99,59	152,8	32,21
OJ2	262,3	0,000	0,000	0,000	0,000	216,0	687,8	247,5	78,62	84,65	143,0	35,15
OJ5	335,7	0,000	0,000	0,000	0,000	146,2	529,5	31,7	81,76	90,84	141,5	9,45
OJ4	319,4	0,000	0,000	0,000	0,000	290,6	911,6	321,4	91,45	118,35	170,9	14,32
OJ11	309,4	0,000	0,000	0,000	0,000	332,7	713,9	297,2	79,94	84,02	165,4	15,18
OJ22	118,9	0,000	0,000	0,000	0,000	218,3	367,8	184,7	50,54	49,60	89,5	11,10
OGJ	19,5	2,776	0,000	12,993	952,1	8977,2	511,4	90,98	209,53	93,6	26,66	668,6
AJ6	79,0	2,812	0,000	0,000	269,2	202,8	129,7	31,29	81,29	62,1	37,37	921,7
PeJ7	514,3	2,039	0,000	0,000	353,5	587,6	738,1	54,93	99,56	89,7	75,25	1213,0
PIJ12	592,1	0,000	0,000	0,000	14270,6	1713,6	995,5	125,20	133,79	90,8	9,43	1510,7
OJ8	257,2	0,000	0,000	0,000	255,4	660,7	233,5	87,39	91,05	141,8	14,31	1452,3
OMN9	148,8	0,000	0,000	0,000	146,4	334,6	165,3	43,69	78,65	68,9	4,00	809,6
PeN16	325,9	5,881	0,000	0,000	237,1	555,8	310,8	34,93	19,09	96,8	15,13	876,2
ON14	201,6	0,000	0,000	0,000	155,4	499,6	163,6	54,16	74,07	93,2	6,34	986,1
PCN15	191,8	2,667	0,000	0,000	9343,3	713,8	437,8	74,74	72,81	43,3	31,23	701,6
OMN21	172,7	3,600	0,000	0,000	298,8	308,4	155,3	39,90	34,32	50,3	28,92	519,5
PFN13	188,0	0,000	0,000	0,000	142,0	581,2	479,4	27,93	9,65	44,8	12,27	650,4
MN17	193,5	0,000	0,000	0,000	376,8	327,4	176,4	44,02	83,27	34,4	30,65	463,5
PFN18	219,4	3,600	3,186	0,000	242,9	805,6	501,9	31,67	15,88	50,0	42,00	580,9
PeN23	412,3	2,902	0,000	0,000	166,2	463,3	344,1	27,00	37,72	44,6	26,83	499,1
ON24	138,2	3,666	0,000	0,000	116,6	316,8	121,0	44,99	45,92	81,2	28,28	823,3
AJ3	69,8	0,000	0,000	0,000	361,1	580,3	105,5	36,69	35,19	58,4	16,32	989,0
PAGJ10	359,3	2,291	0,000	0,000	400,1	2568,5	515,0	56,15	76,91	111,7	21,75	1185,9

S u m o s / N é c t a r e s

Tabela II.5 – Tabela correspondente ao método 2, dados tratados. (µg/L e *mg/L)

	Elementos												
	Cu	As	Cd	Pb	Mn	Fe	Zn	Mg (*)	Ca (*)	P (*)	Na (*)	K (*)	
S u m o s / N é c t a r e s	OJ1	402,9	3,456	2,000	4,000	283,9	767,8	302,8	91,28	99,59	152,8	32,21	1795,4
	OJ2	262,3	2,000	2,000	4,000	216,0	687,8	247,5	78,62	84,65	143,0	35,15	1620,0
	OJ5	335,7	2,000	2,000	4,000	146,2	529,5	31,7	81,76	90,84	141,5	9,45	1569,9
	OJ4	319,4	2,000	2,000	4,000	290,6	911,6	321,4	91,45	118,35	170,9	14,32	1864,2
	OJ11	309,4	2,000	2,000	4,000	332,7	713,9	297,2	79,94	84,02	165,4	15,18	1767,8
	OJ22	118,9	2,000	2,000	4,000	218,3	367,8	184,7	50,54	49,60	89,5	11,10	1169,7
	OGJ	19,5	2,776	2,000	12,993	952,1	8977,2	511,4	90,98	209,53	93,6	26,66	668,6
	AJ6	79,0	2,812	2,000	4,000	269,2	202,8	129,7	31,29	81,29	62,1	37,37	921,7
	PeJ7	514,3	2,039	2,000	4,000	353,5	587,6	738,1	54,93	99,56	89,7	75,25	1213,0
	PIJ12	592,1	2,000	2,000	4,000	14270,6	1713,6	995,5	125,20	133,79	90,8	9,43	1510,7
	OJ8	257,2	2,000	2,000	4,000	255,4	660,7	233,5	87,39	91,05	141,8	14,31	1452,3
	OMN9	148,8	2,000	2,000	4,000	146,4	334,6	165,3	43,69	78,65	68,9	4,00	809,6
	PeN16	325,9	5,881	2,000	4,000	237,1	555,8	310,8	34,93	19,09	96,8	15,13	876,2
	ON14	201,6	2,000	2,000	4,000	155,4	499,6	163,6	54,16	74,07	93,2	6,34	986,1
	PCN15	191,8	2,667	2,000	4,000	9343,3	713,8	437,8	74,74	72,81	43,3	31,23	701,6
	OMN21	172,7	3,600	2,000	4,000	298,8	308,4	155,3	39,90	34,32	50,3	28,92	519,5
	PFN13	188,0	2,000	2,000	4,000	142,0	581,2	479,4	27,93	9,65	44,8	12,27	650,4
	MN17	193,5	2,000	2,000	4,000	376,8	327,4	176,4	44,02	83,27	34,4	30,65	463,5
	PFN18	219,4	3,600	3,186	4,000	242,9	805,6	501,9	31,67	15,88	50,0	42,00	580,9
	PeN23	412,3	2,902	2,000	4,000	166,2	463,3	344,1	27,00	37,72	44,6	26,83	499,1
	ON24	138,2	3,666	2,000	4,000	116,6	316,8	121,0	44,99	45,92	81,2	28,28	823,3
	AJ3	69,8	2,000	2,000	4,000	361,1	580,3	105,5	36,69	35,19	58,4	16,32	989,0
	PAGJ10	359,3	2,291	2,000	4,000	400,1	2568,5	515,0	56,15	76,91	111,7	21,75	1185,9

S u m o s / N é c t a r e s

Tabela II.6 – Tabela correspondente ao método 3, dados tratados. (µg/L e *mg/L)

	Elementos												
	Cu	As	Cd	Pb	Mn	Fe	Zn	Mg (*)	Ca (*)	P (*)	Na (*)	K (*)	
S u m o s / N é c t a r e s	OJ1	402,9	3,456	1,000	2,000	283,9	767,8	302,8	91,28	99,59	152,8	32,21	1795,4
	OJ2	262,3	1,000	1,000	2,000	216,0	687,8	247,5	78,62	84,65	143,0	35,15	1620,0
	OJ5	335,7	1,000	1,000	2,000	146,2	529,5	31,7	81,76	90,84	141,5	9,45	1569,9
	OJ4	319,4	1,000	1,000	2,000	290,6	911,6	321,4	91,45	118,35	170,9	14,32	1864,2
	OJ11	309,4	1,000	1,000	2,000	332,7	713,9	297,2	79,94	84,02	165,4	15,18	1767,8
	OJ22	118,9	1,000	1,000	2,000	218,3	367,8	184,7	50,54	49,60	89,5	11,10	1169,7
	OGJ	19,5	2,776	1,000	12,993	952,1	8977,2	511,4	90,98	209,53	93,6	26,66	668,6
	AJ6	79,0	2,812	1,000	2,000	269,2	202,8	129,7	31,29	81,29	62,1	37,37	921,7
	PeJ7	514,3	2,039	1,000	2,000	353,5	587,6	738,1	54,93	99,56	89,7	75,25	1213,0
	PIJ12	592,1	1,000	1,000	2,000	14270,6	1713,6	995,5	125,20	133,79	90,8	9,43	1510,7
	OJ8	257,2	1,000	1,000	2,000	255,4	660,7	233,5	87,39	91,05	141,8	14,31	1452,3
	OMN9	148,8	1,000	1,000	2,000	146,4	334,6	165,3	43,69	78,65	68,9	4,00	809,6
	PeN16	325,9	5,881	1,000	2,000	237,1	555,8	310,8	34,93	19,09	96,8	15,13	876,2
	ON14	201,6	1,000	1,000	2,000	155,4	499,6	163,6	54,16	74,07	93,2	6,34	986,1
	PCN15	191,8	2,667	1,000	2,000	9343,3	713,8	437,8	74,74	72,81	43,3	31,23	701,6
	OMN21	172,7	3,600	1,000	2,000	298,8	308,4	155,3	39,90	34,32	50,3	28,92	519,5
	PFN13	188,0	1,000	1,000	2,000	142,0	581,2	479,4	27,93	9,65	44,8	12,27	650,4
	MN17	193,5	1,000	1,000	2,000	376,8	327,4	176,4	44,02	83,27	34,4	30,65	463,5
	PFN18	219,4	3,600	3,186	2,000	242,9	805,6	501,9	31,67	15,88	50,0	42,00	580,9
	PeN23	412,3	2,902	1,000	2,000	166,2	463,3	344,1	27,00	37,72	44,6	26,83	499,1
	ON24	138,2	3,666	1,000	2,000	116,6	316,8	121,0	44,99	45,92	81,2	28,28	823,3
	AJ3	69,8	1,000	1,000	2,000	361,1	580,3	105,5	36,69	35,19	58,4	16,32	989,0
	PAGJ10	359,3	2,291	1,000	2,000	400,1	2568,5	515,0	56,15	76,91	111,7	21,75	1185,9

S u m o s / N é c t a r e s

Análise de componentes principais (PCA) – Projecção dos casos no plano – diferentes métodos.

Método 2

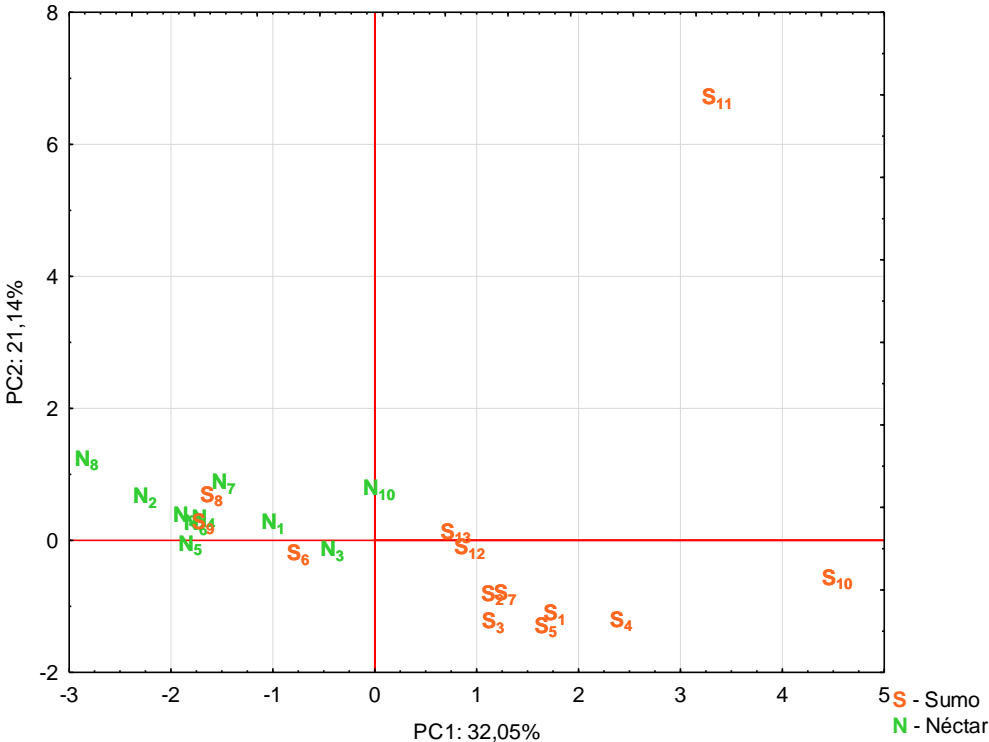


Figura II.1 - Projecção dos casos no plano (PC1 Vs. PC2)

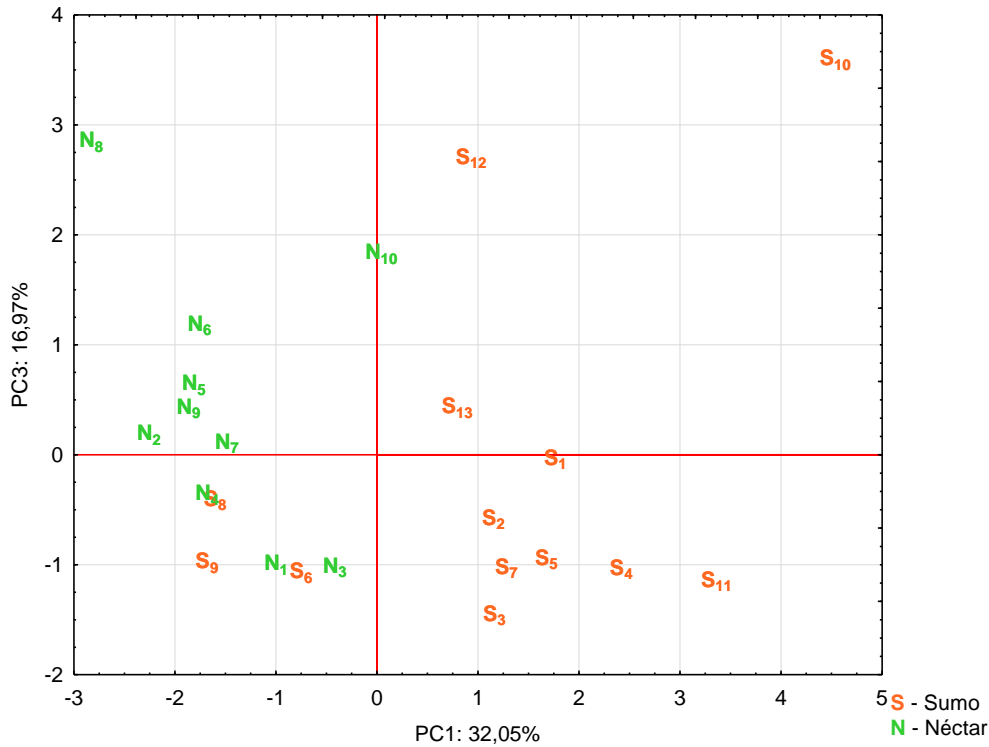


Figura II.2 - Projecção dos casos no plano (PC1 Vs. PC3)

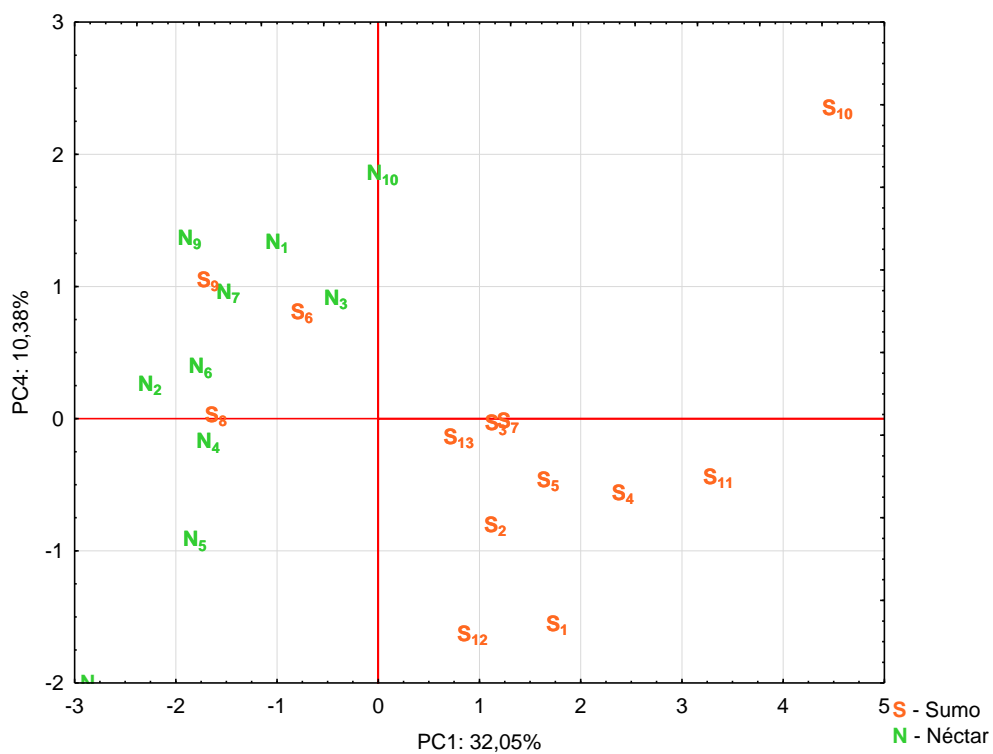


Figura II.3 - Projecção dos casos no plano (PC1 Vs. PC4)

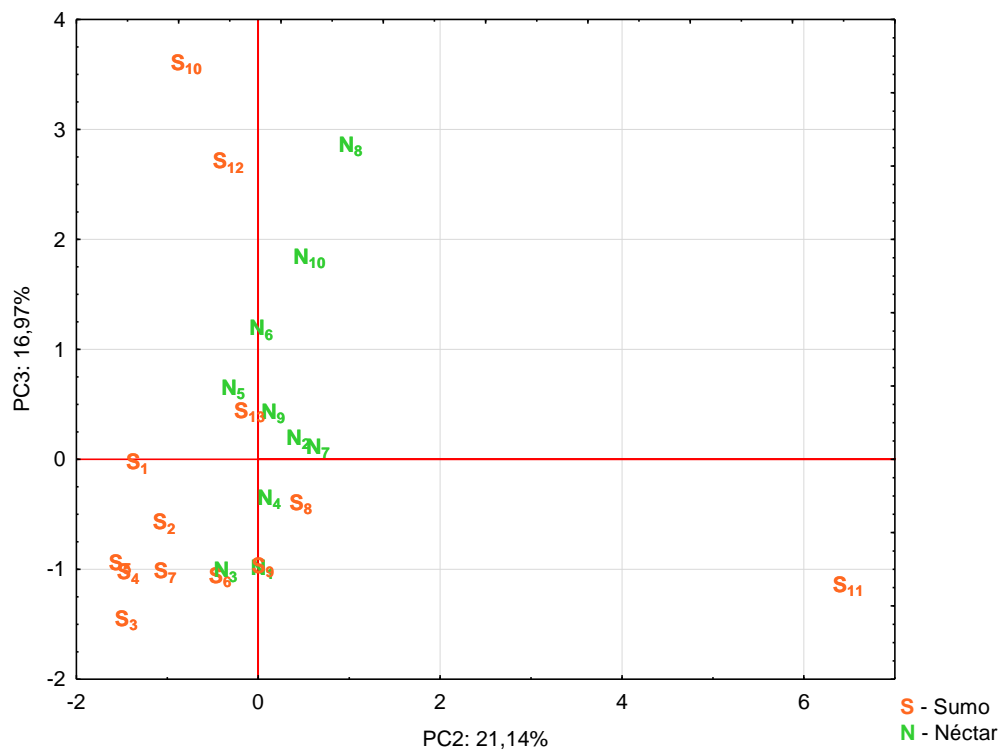


Figura II.4 - Projecção dos casos no plano (PC2 Vs. PC3)

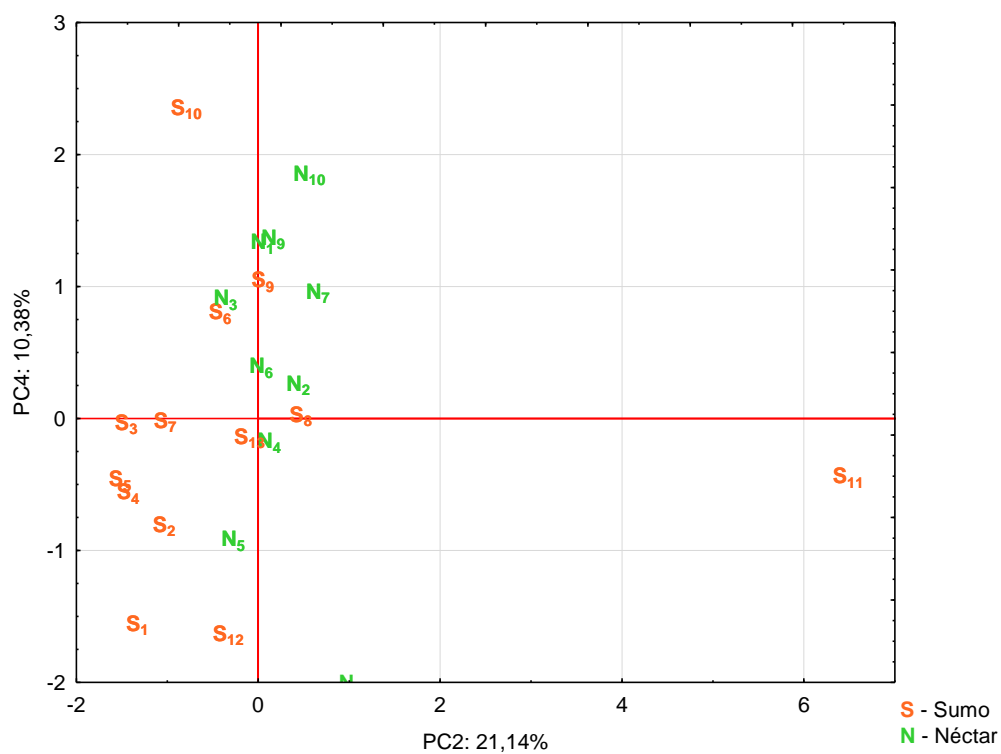


Figura II.5 - Projecção dos casos no plano (PC2 Vs. PC4)

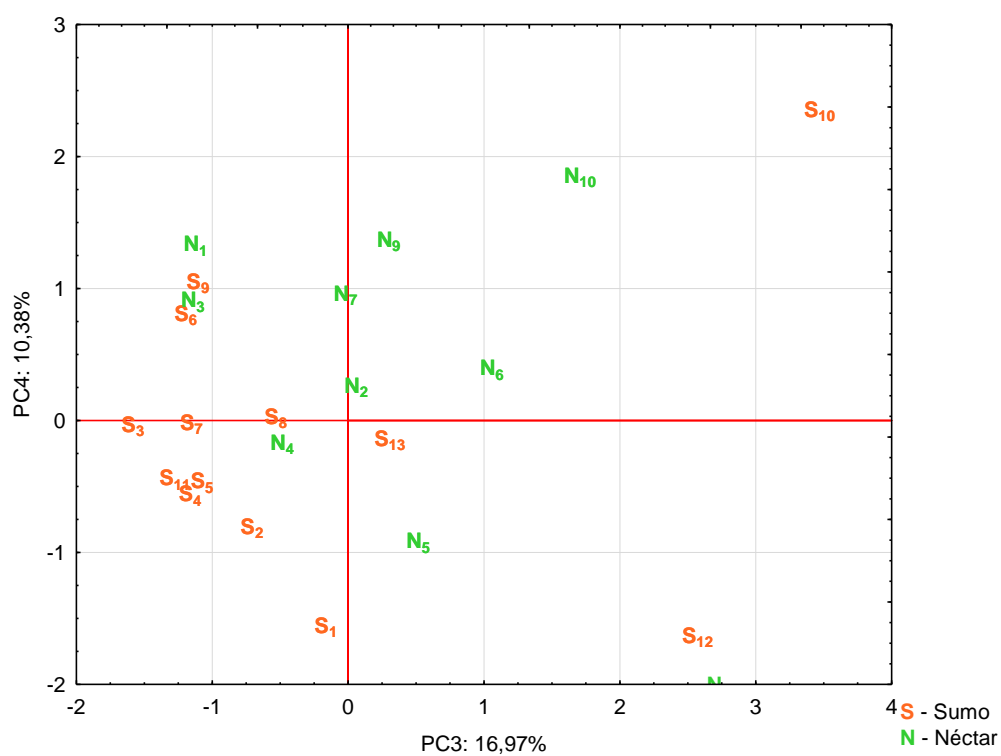


Figura II.6 - Projecção dos casos no plano (PC3 Vs. PC4)

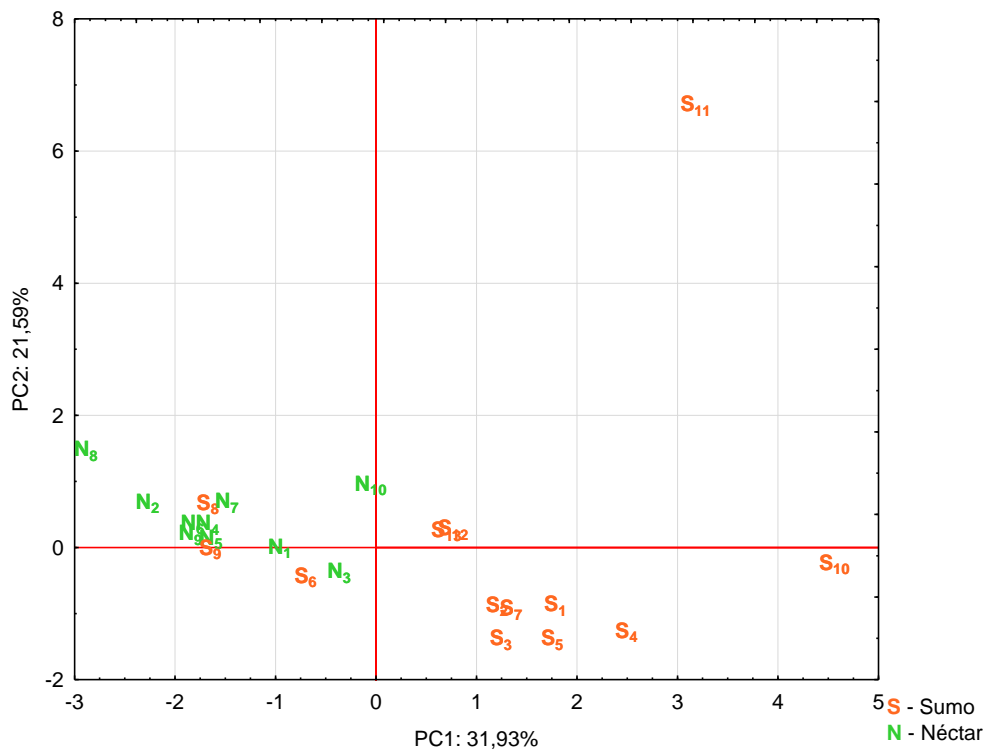


Figura II.7 - Projecção dos casos no plano (PC1 Vs. PC2)

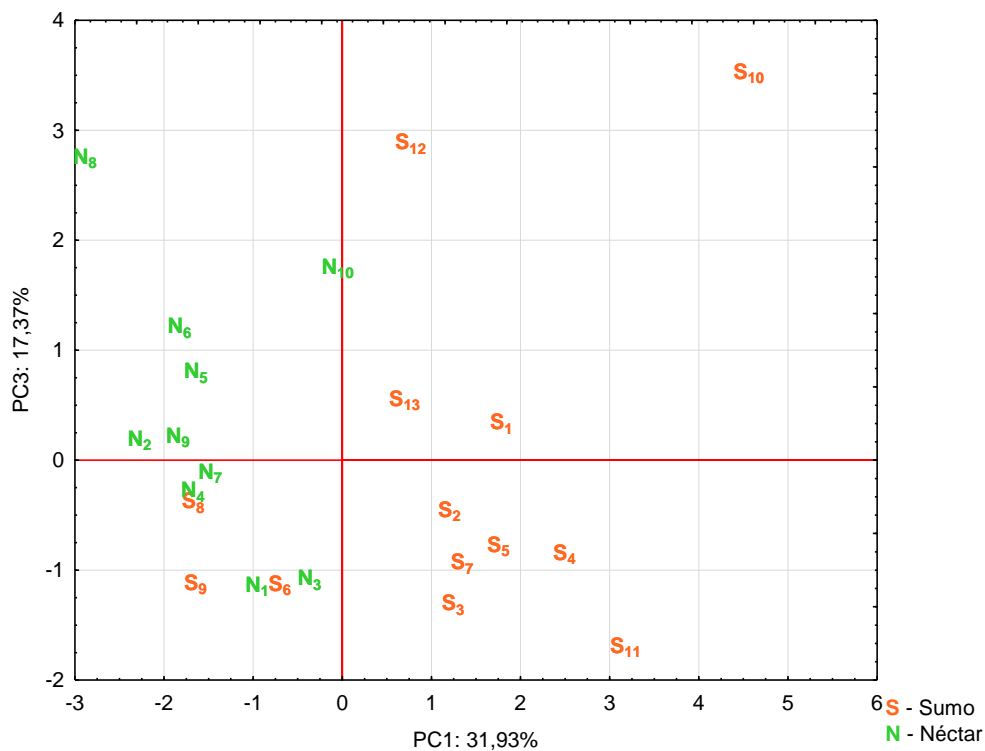


Figura II.8 - Projecção dos casos no plano (PC1 Vs. PC3)

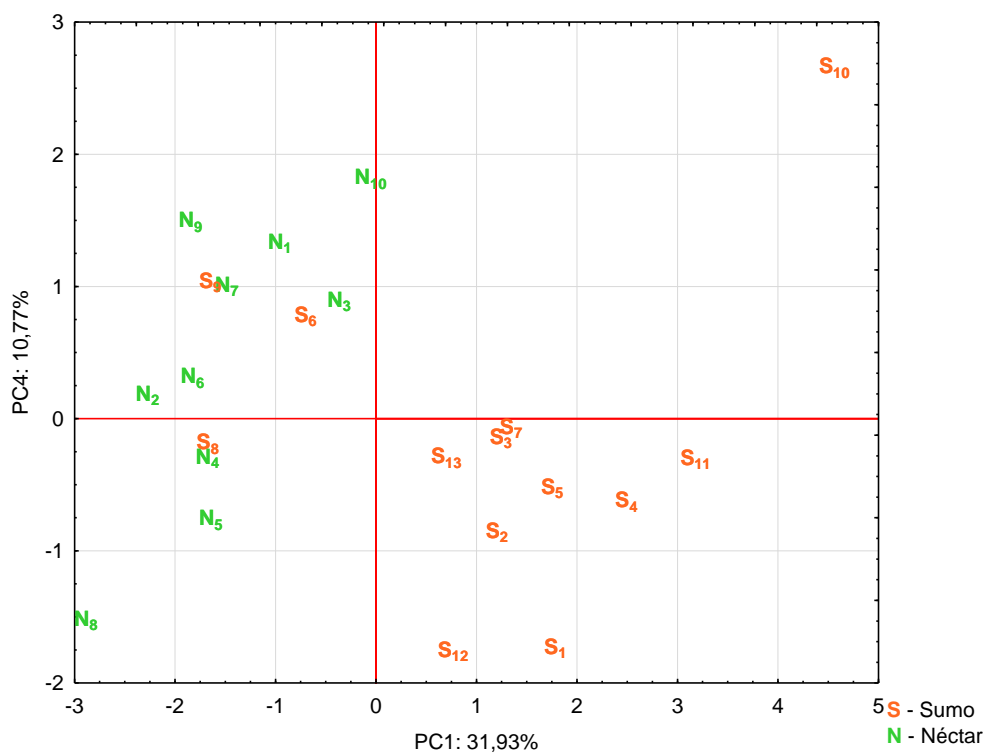


Figura II.9 - Projecção dos casos no plano (PC1 Vs. PC4)

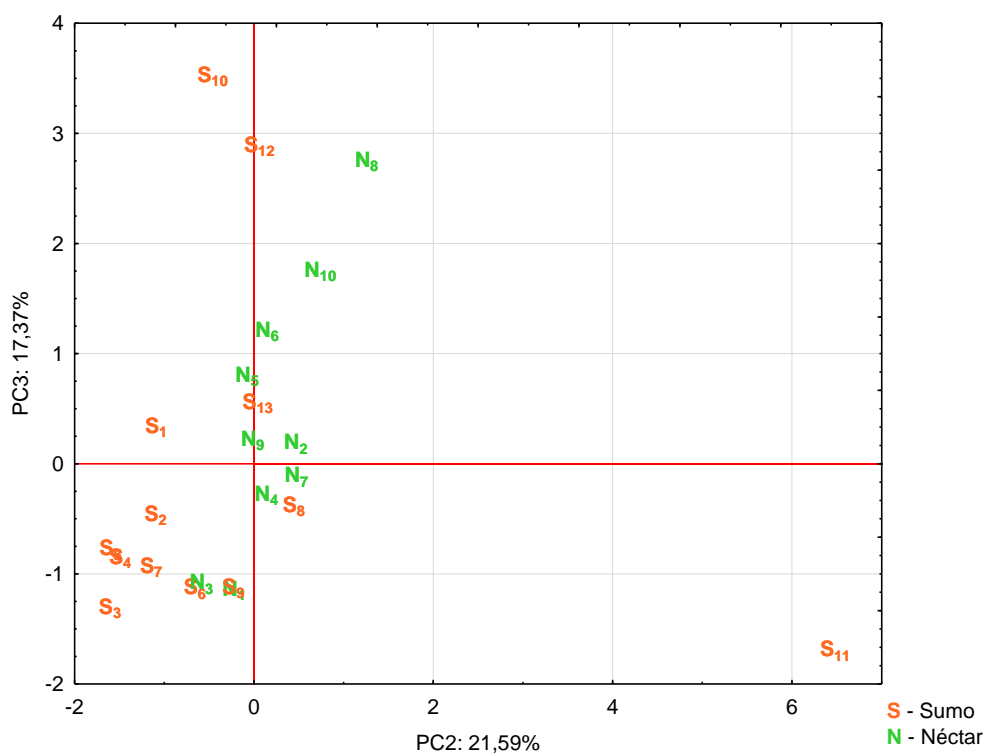


Figura II.10 - Projecção dos casos no plano (PC2 Vs. PC3)

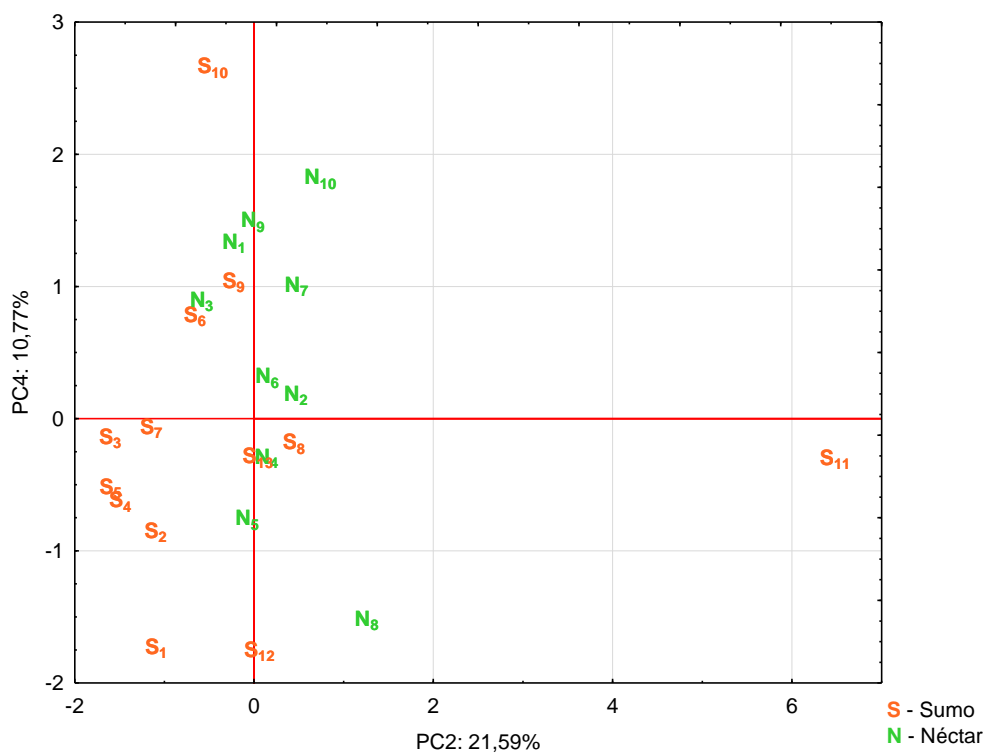


Figura II.11 - Projecção dos casos no plano (PC2 Vs. PC4)

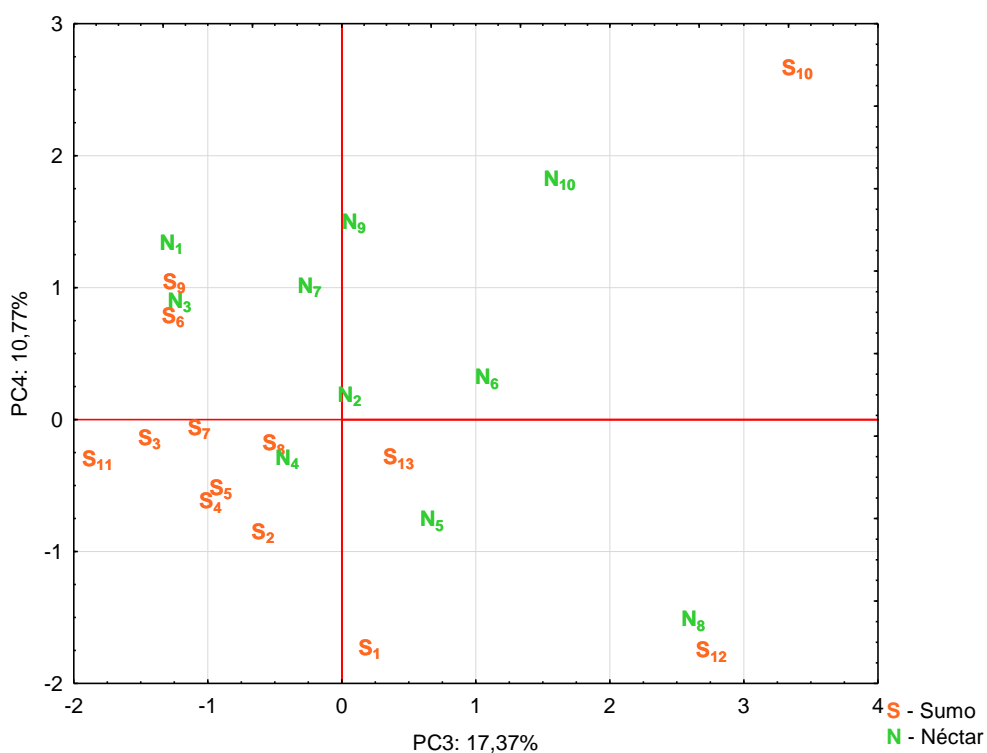


Figura II.12 - Projecção dos casos no plano (PC3 Vs. PC4)

Análise de componentes principais (PCA) – Projecção das variáveis no plano – diferentes métodos.

Método 2

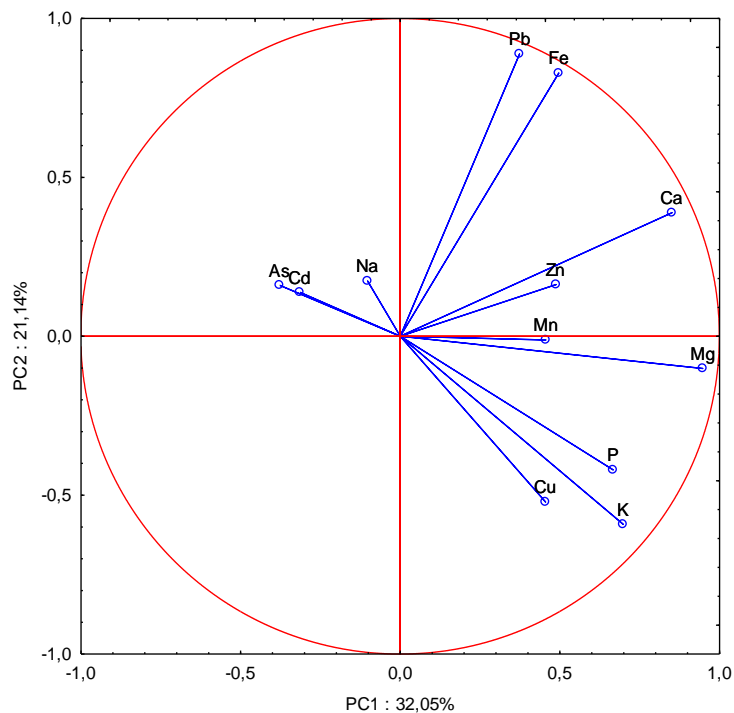


Figura II.13 - Projecção das variáveis no plano (PC1 Vs. PC2)

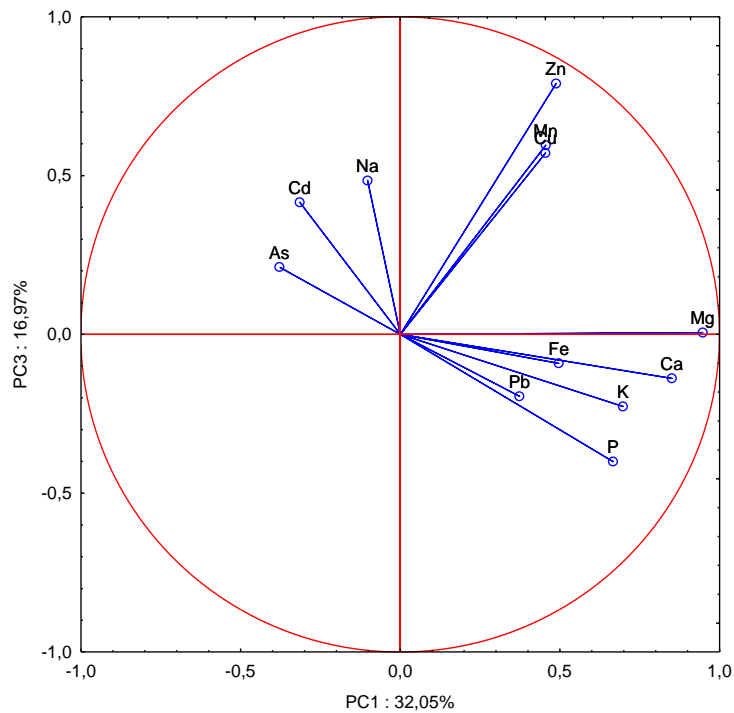


Figura II.14 - Projecção das variáveis no plano (PC1 Vs. PC3)

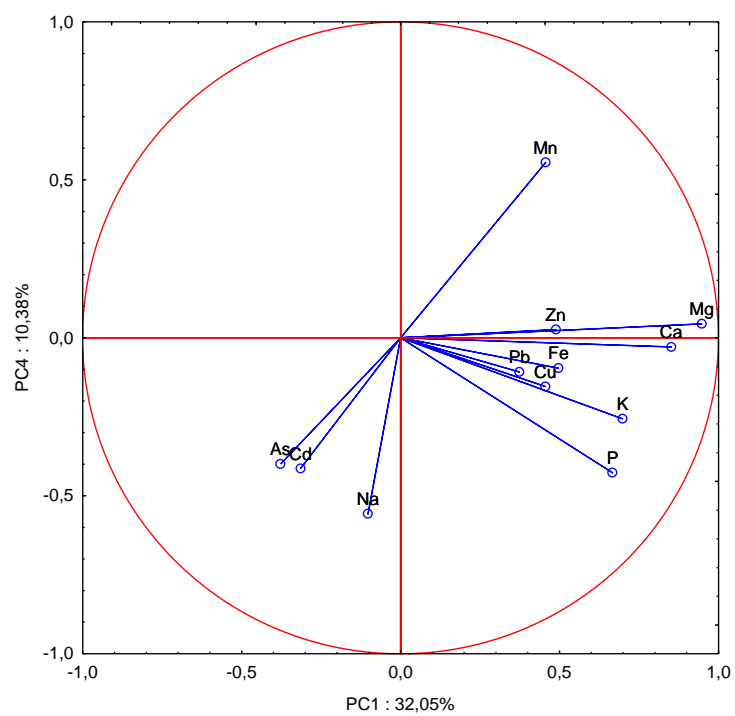


Figura II.15 - Projecção das variáveis no plano (PC1 Vs. PC4)

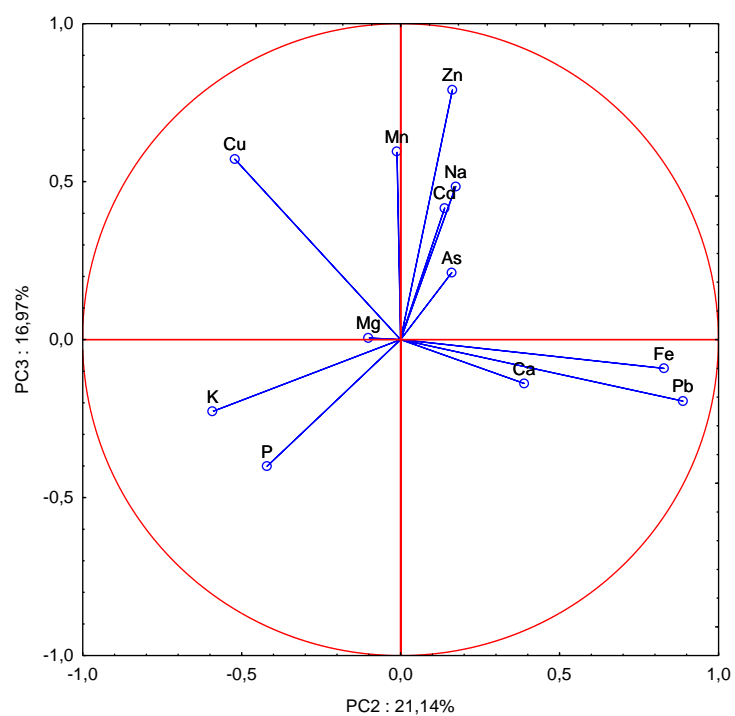


Figura II.16 - Projecção das variáveis no plano (PC2 Vs. PC3)

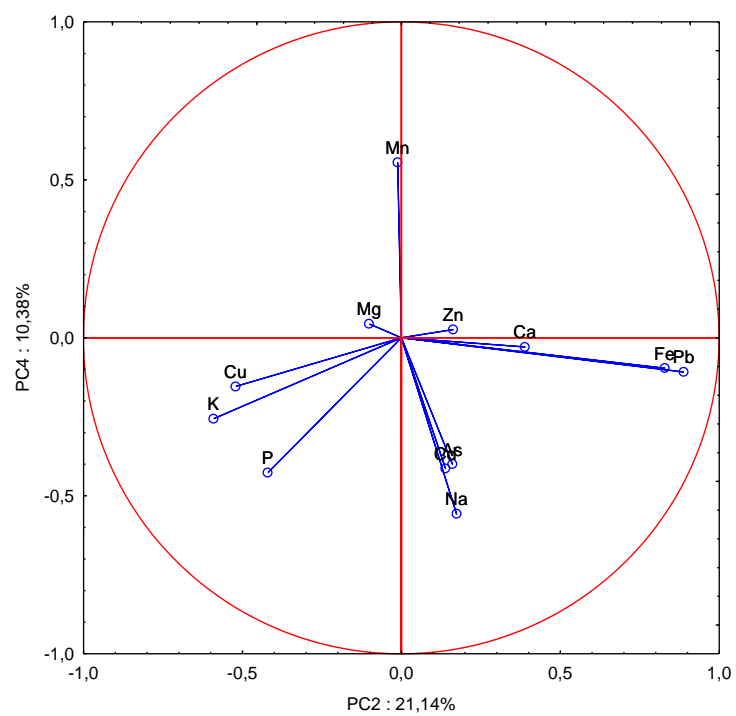


Figura II.17 - Projecção das variáveis no plano (PC2 Vs. PC4)

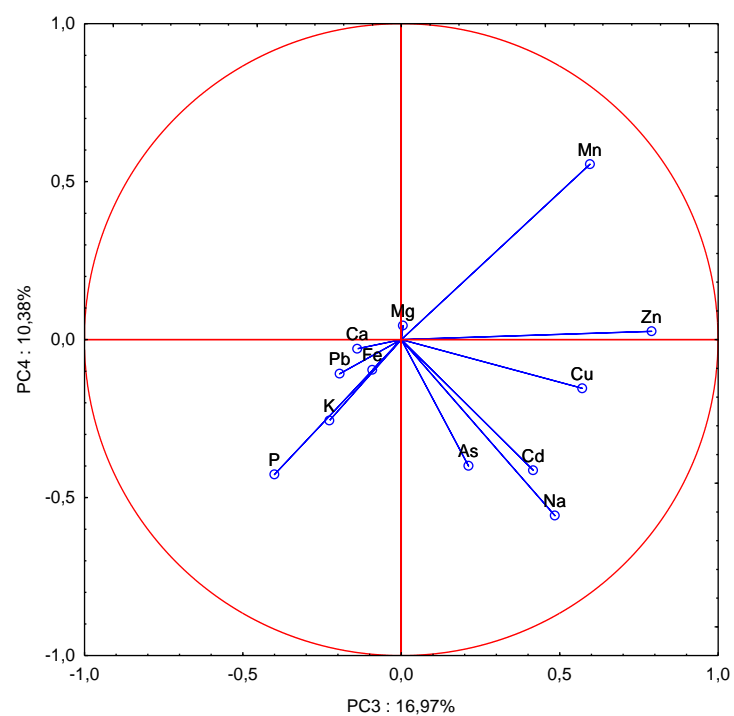


Figura II.18 - Projecção das variáveis no plano (PC3 Vs. PC4)

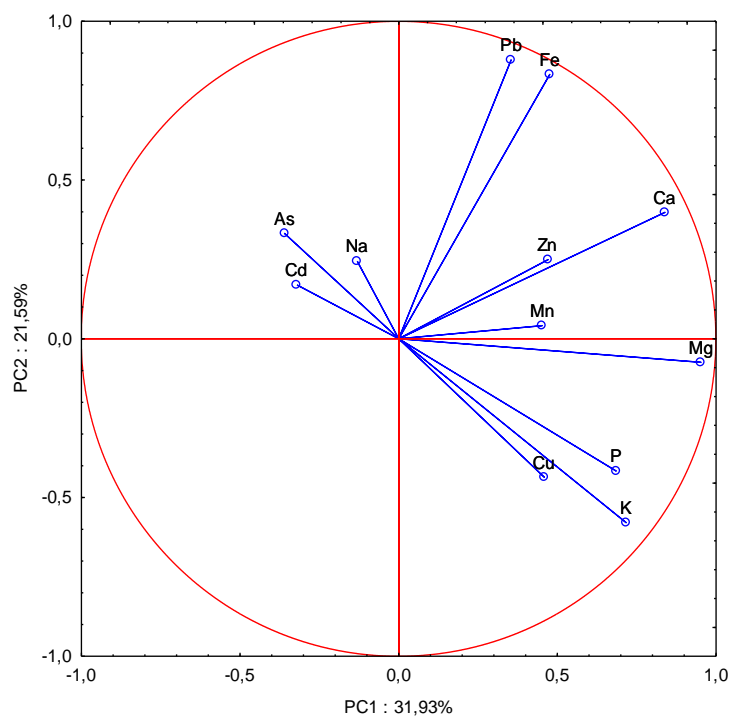


Figura II.19 - Projecção das variáveis no plano (PC1 Vs. PC2)

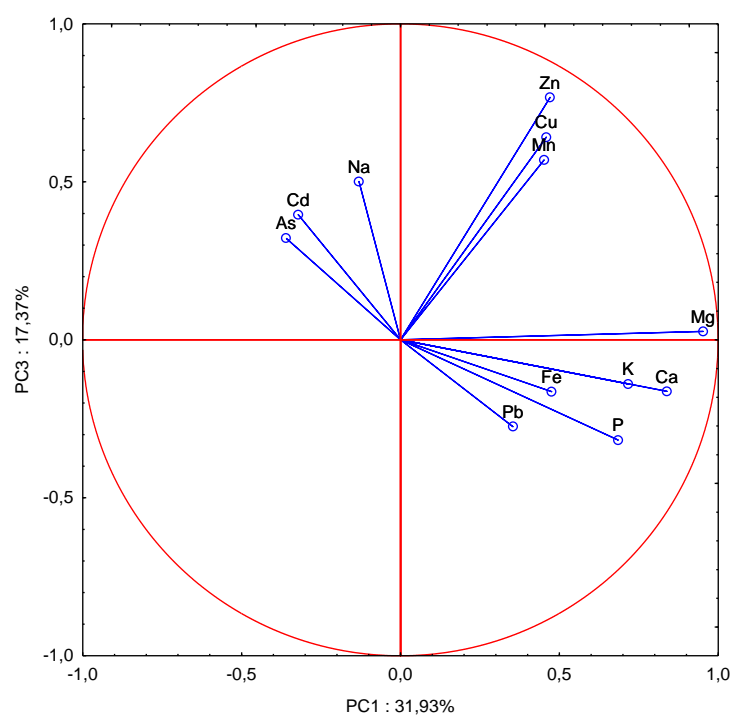


Figura II.20 - Projecção das variáveis no plano (PC1 Vs. PC3)

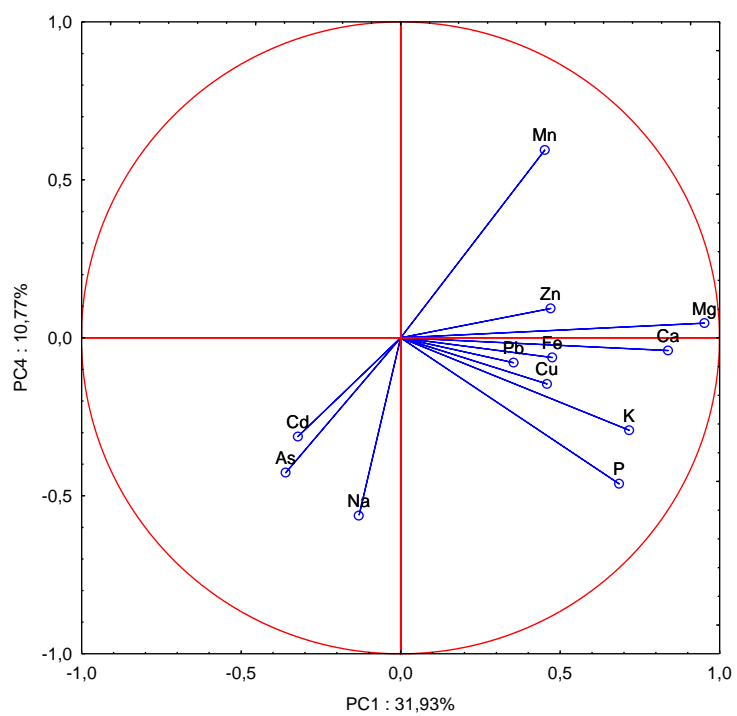


Figura II.21 - Projecção das variáveis no plano (PC1 Vs. PC4)

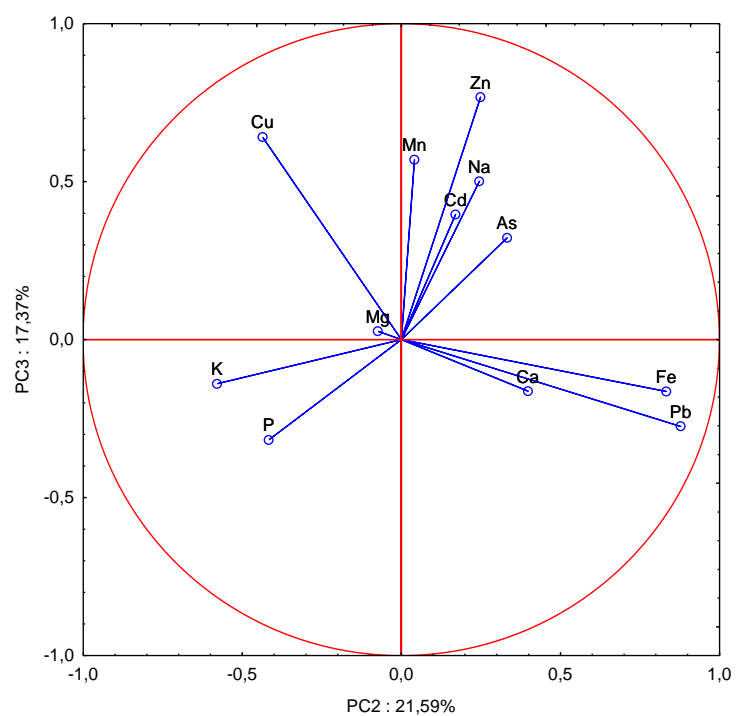


Figura II.22 - Projecção das variáveis no plano (PC2 Vs. PC3)

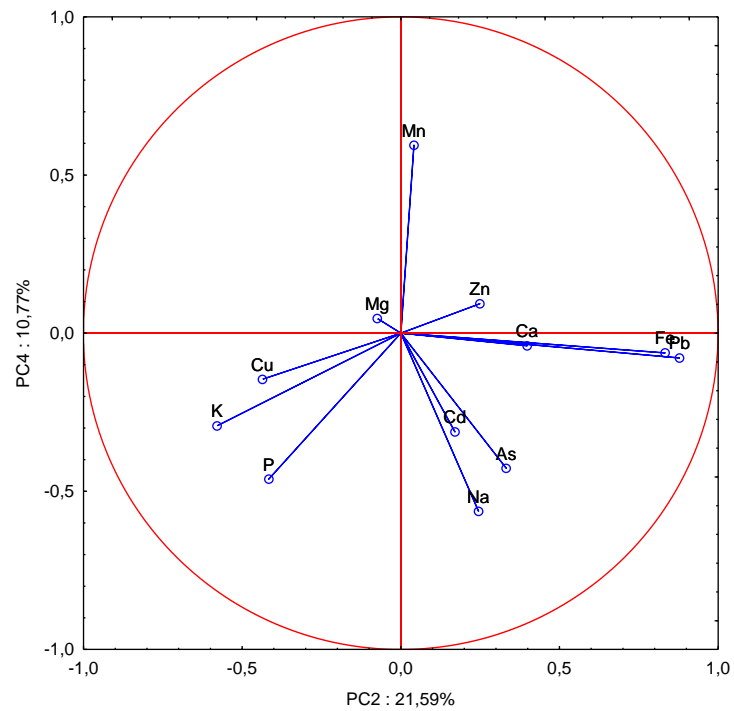


Figura II.23 - Projecção das variáveis no plano (PC2 Vs. PC4)

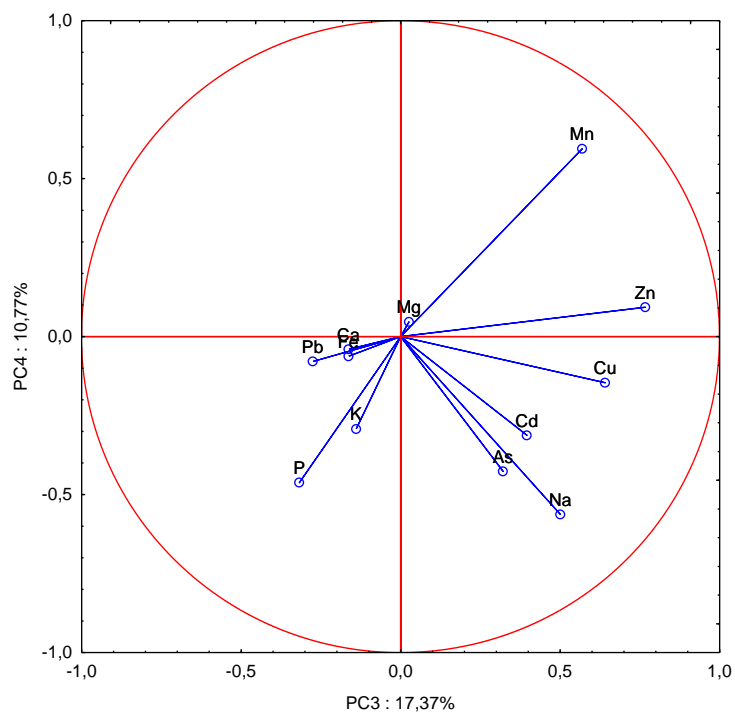


Figura II.24 - Projecção das variáveis no plano (PC3 Vs. PC4)

Análise de *Clusters* – dendrogramas – diferentes métodos

Método 2

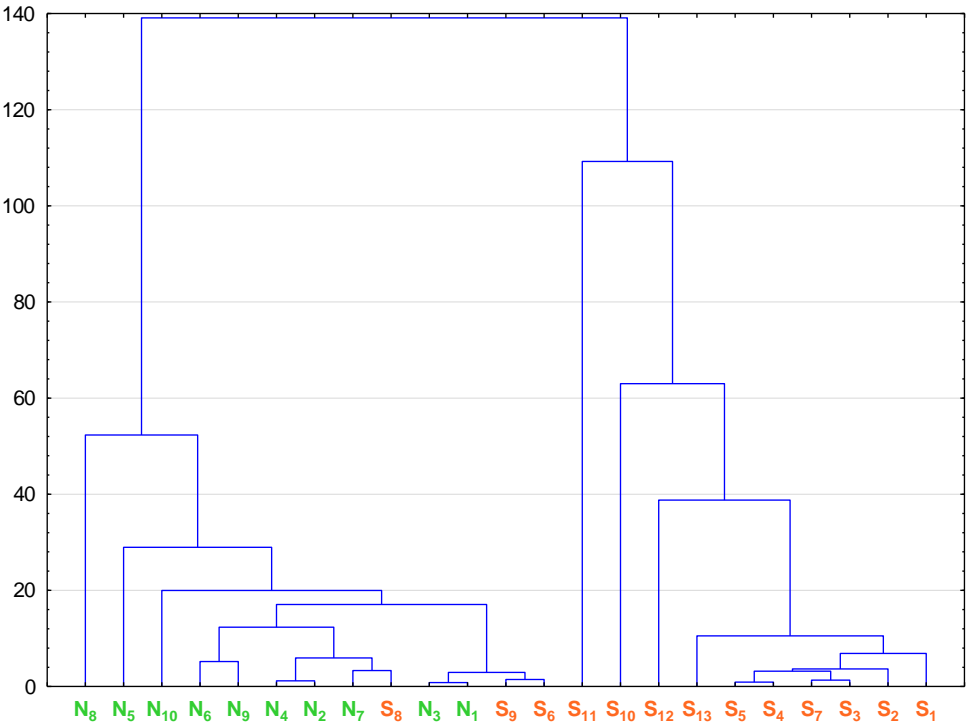


Figura II.25 - Dendrograma das amostras para o método 2, pelo algoritmo de Ward

Método 3

Dendrograma - 23 casos (Sumos/Néctares)

Método de Ward

Distância euclidiana ao quadrado

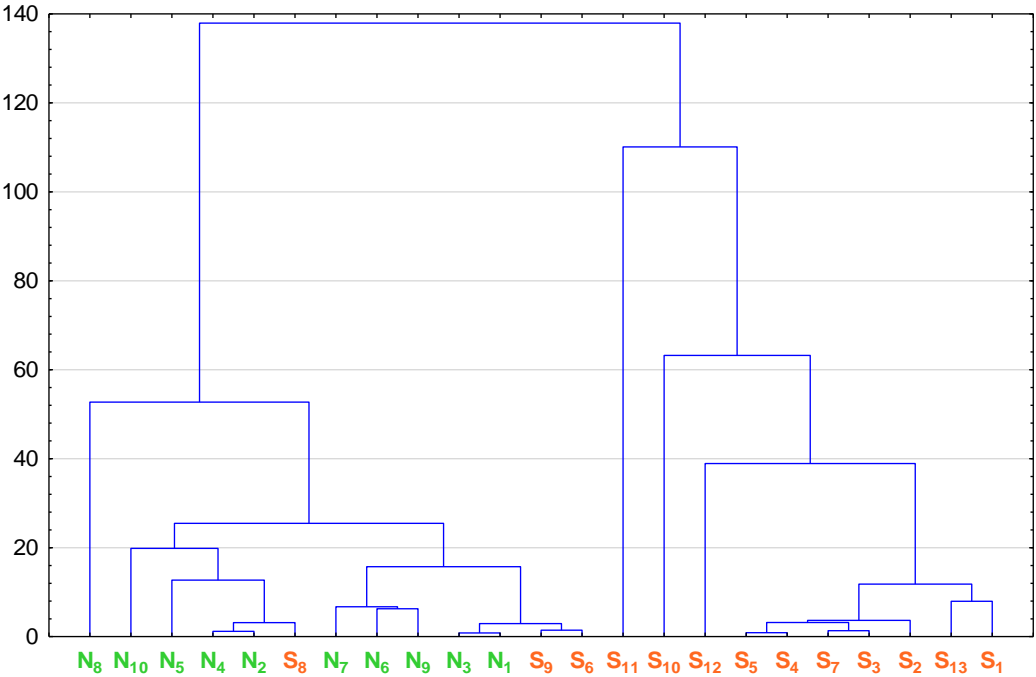
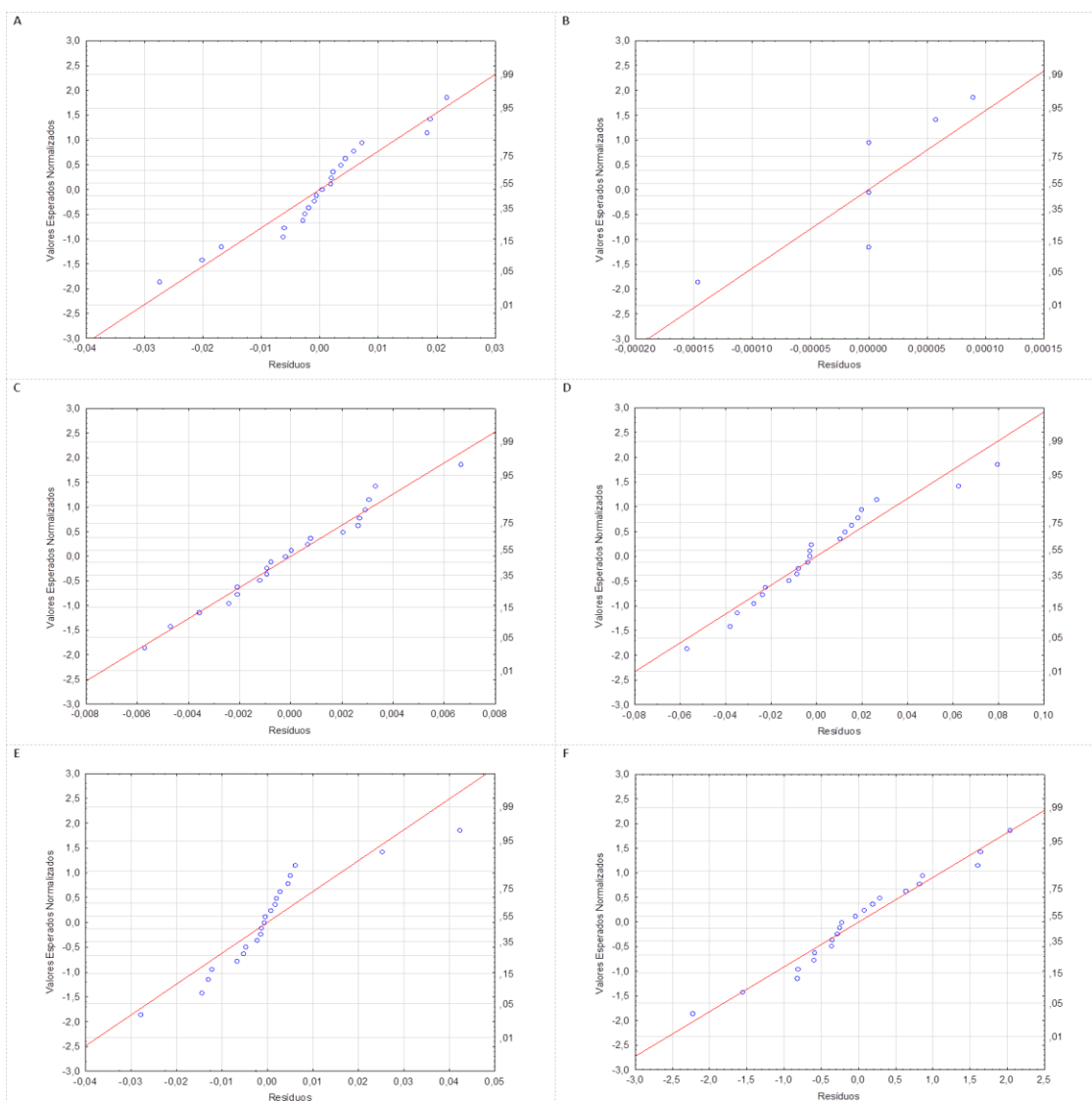


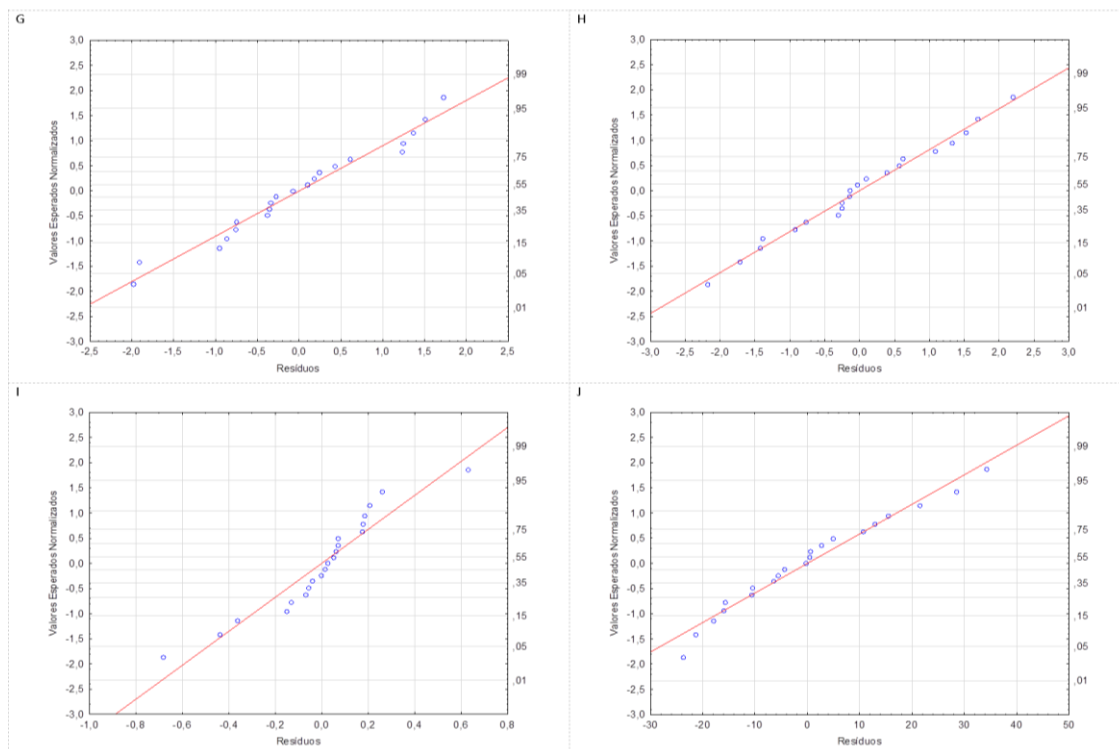
Figura II.26 - Dendrograma das amostras para o método 3, pelo algoritmo de Ward

III. Anexo – Análise univariada – Caso particular dos sumos de laranja

Normalidade

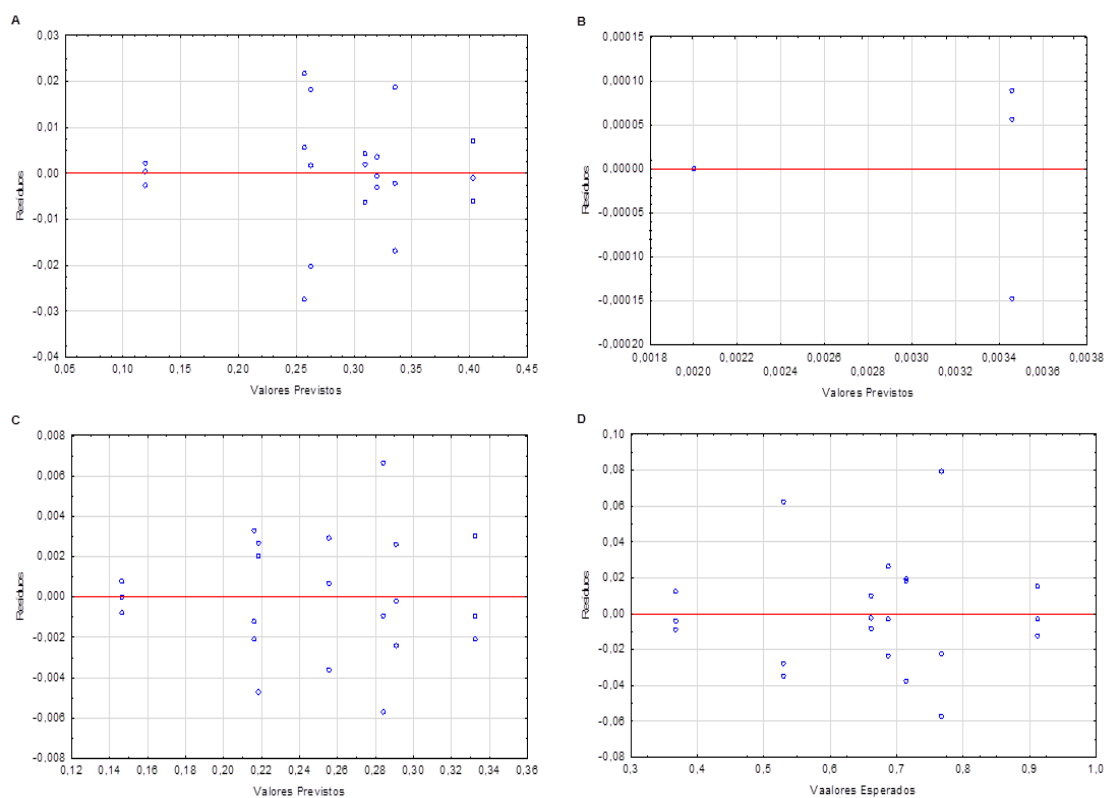


A – Cobre; B – Arsénio; C – Manganês; D – Ferro; E – Zinco; F - Magnésio

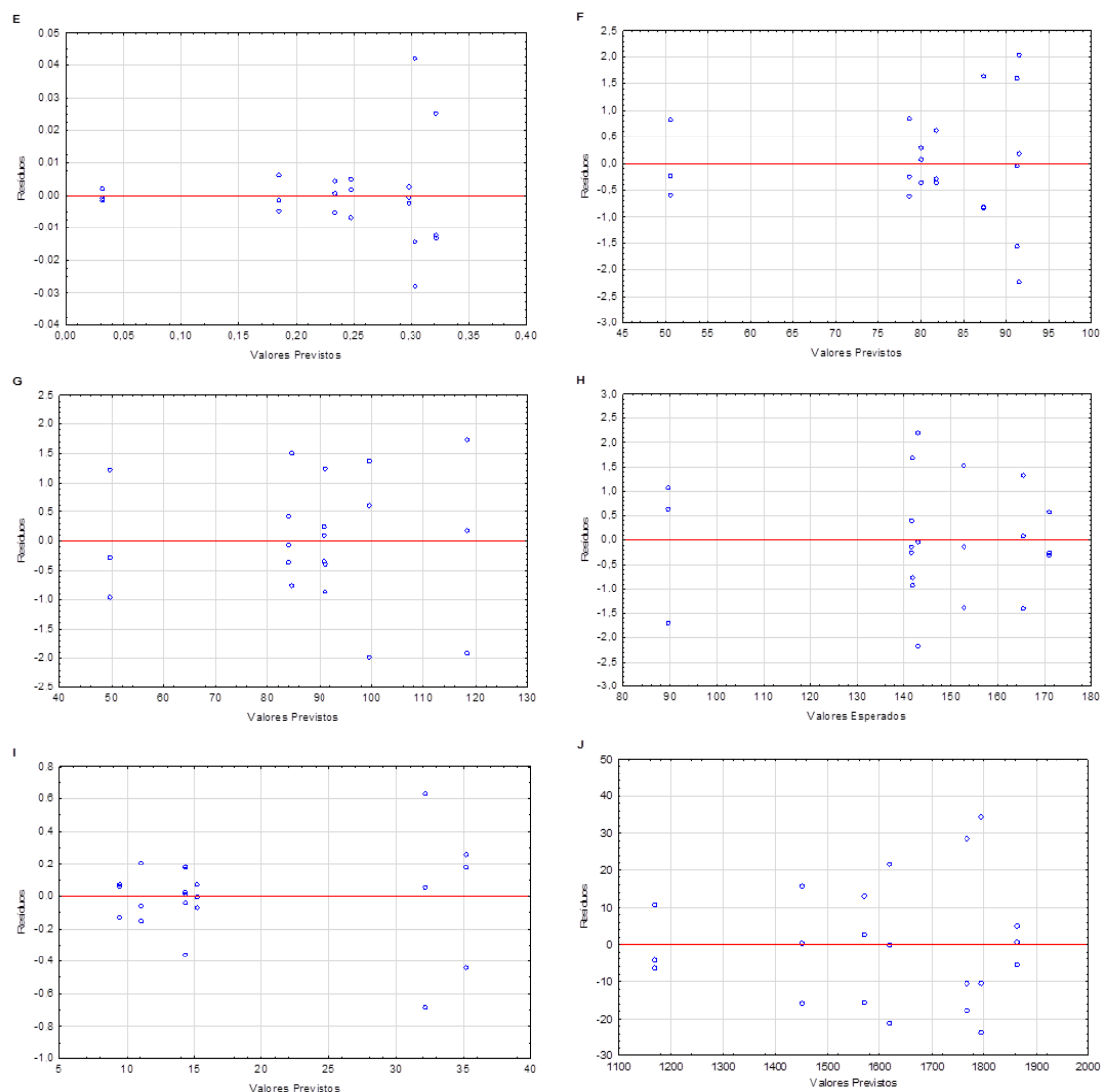


G – Cálcio; H – Fósforo; I – Sódio; J - Potássio
 Figura III.1 – Gráficos de teste à normalidade dos diversos elementos

Homogeneidade da variância



A – Cobre; B – Arsênio; C – Manganês; D – Ferro



E – Zinco; F – Magnésio; G – Cálcio; H – Fósforo; I – Sódio; J - Potássio
 Figura III.2 – Gráficos de teste à homogeneidade da variância dos diversos elementos

Tabela III.1 - Matrizes de comparação entre níveis – LSD (*p-values*)

Cobre							
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
S1							
S2	0,000						
S3	0,000	0,000					
S4	0,000	0,000	0,183				
S5	0,000	0,001	0,040	0,400			
S6	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
S7	0,000	0,664	0,000	0,000	0,001	0,000	

Cálcio							
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
S1							
S2	0,000						
S3	0,000	0,000					
S4	0,000	0,000	0,000				
S5	0,000	0,545	0,000	0,000			
S6	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
S7	0,000	0,000	0,835	0,000	0,000	0,000	

Manganês							
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
S1							
S2	0,000						
S3	0,000	0,000					
S4	0,038	0,000	0,000				
S5	0,000	0,000	0,000	0,000			
S6	0,000	0,441	0,000	0,000	0,000		
S7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	

Fosforo							
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
S1							
S2	0,000						
S3	0,000	0,213					
S4	0,000	0,000	0,000				
S5	0,000	0,000	0,000	0,000			
S6	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
S7	0,000	0,312	0,803	0,000	0,000	0,000	

Magnésio							
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
S1							
S2	0,000						
S3	0,000	0,008					
S4	0,872	0,000	0,000				
S5	0,000	0,211	0,093	0,000			
S6	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
S7	0,002	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	

Potássio							
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
S1							
S2	0,000						
S3	0,000	0,006					
S4	0,001	0,000	0,000				
S5	0,099	0,000	0,000	0,000			
S6	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
S7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	

IV. Anexo - Cálculos de exposição

Tabela IV.1 – Resultados analíticos e metodológicos do arsénio inorgânico (µg/L)

		Resultado Analítico 1	Resultado Analítico 2	Resultado Analítico 3	Média (n=3)	Método 2	Método 3
S u m o s / N é c t a r e s	OJ1	2,98	3,19	3,16	3,11	5	2,5
	OJ2	0,270	0,360	0,270	0,300	5	2,5
	OJ5	0,289	0,500	0,388	0,392	5	2,5
	OJ4	0,425	0,296	0,548	0,423	5	2,5
	OJ11	0,043	0,228	0,212	0,161	5	2,5
	OJ22	1,05	1,24	1,22	1,17	5	2,5
	OGJ	2,44	2,38	2,68	2,50	5	2,5
	AJ6	2,77	2,37	2,45	2,53	5	2,5
	PeJ7	1,79	1,88	1,83	1,84	5	2,5
	PiJ12	0,965	0,474	0,908	0,782	5	2,5
	OJ8	0,046	0,119	0,279	0,148	5	2,5
	OMN9	0,159	0,611	0,506	0,425	5	2,5
	PeN16	5,21	5,44	5,23	5,29	5,29	5,29
	ON14	0,551	0,693	0,658	0,634	5	2,5
	PCN15	2,43	2,52	2,25	2,40	5	2,5
	OMN21	3,15	3,24	3,33	3,24	5	2,5
	PFN13	0,367	0,601	0,392	0,453	5	2,5
	MN17	1,14	1,20	0,78	1,04	5	2,5
	PFN18	3,33	3,24	3,15	3,24	5	2,5
	PeN23	2,39	2,64	2,81	2,61	5	2,5
	ON24	3,28	3,35	3,27	3,30	5	2,5
	AJ3	0,899	0,727	0,960	0,862	5	2,5
	PAGJ10	2,11	1,99	2,09	2,06	5	2,5

Tabela IV.2 – Número de pessoas inquiridas agrupadas consoante os casos e faixas de peso

Caso nº	Faixas de peso consideradas (kg)				
	≤ 50 (46p. – 8,6%) *	> 50 ∧ ≤ 60 (124p. – 23,3%) *	> 60 ∧ ≤ 70 (159p. – 29,9%) *	> 70 ∧ ≤ 80 (129p. – 24,2%) *	> 80 (74p. – 13,9%) *
1	6	16	19	19	10
2	5	18	23	25	5
3	1	4	6	3	7
4	6	9	10	2	5
5	3	11	9	7	6
6	0	1	1	4	4
7	1	5	3	2	0
8	1	2	5	8	0
9	0	1	2	2	1
TOTAL	23	67	78	72	38

*Valores de pessoas e percentagens dos casos totais - questionário